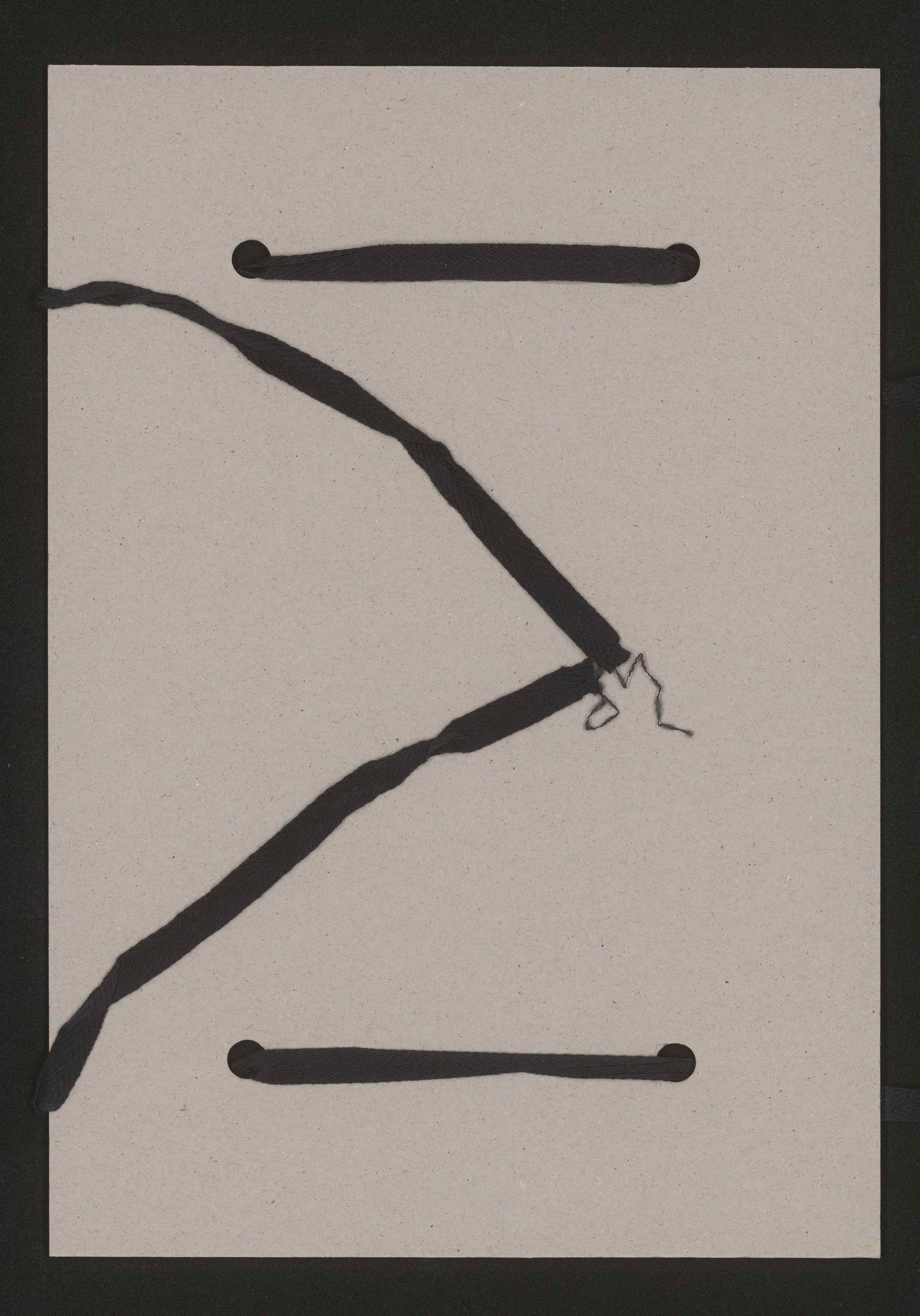


Erster Entwurf d. Vortrages in der physikalischen Gesellschaft 15/XII 1914

Über statistische Untersuchungen von Emulsionen und deren Zusammenhang mit d. Thermodynamik und Molekularkinetik

(Es existiert noch eine Reinschrift)

Der Gegenstand, über welchen ich heute sprechen möchte, könnte man mit einem kurzen Worte als „Emulsions-Statistik" bezeichnen, (welches sich vielleicht mit der Zeit einbürgern dürfte). Das Wort dürfte sich vielleicht mit der Zeit einbürgern, einstweilen klingt es neu und für Nichtspezialisten inhaltsleer, wie ja auch die Sache selbst, dieser ganze Zweig physikalisch-chemisch-mathematischer Forschung erst wenige Jahre alt ist.

Die Methode der Emulsionsstatistik ist prinzipiell sehr einfach: sie besteht in der systematischen Zählung der Emulsionsteilchen, welche in bestimmten (optisch abgegrenzten) Volumteilen der Emulsion vorhanden sind. Dies kann entweder so geschehen, dass man eine mikrophotographische Moment-Aufnahme (bei Dunkelfeldbeleuchtung) jenes Volumteils macht und auf der Platte die betreffenden Zählungen vornimmt. Oder (auch man kann) unmittelbar, bei subjektiver Beobachtung, die Anzahl der gerade im Gesichtsfeld des Mikroskops befindlichen Teilchen bestimmen, was allerdings nur dann möglich ist, falls diese Zahl nicht zu gross ist, so dass man sie mit einem Blick übersehen kann. Nach dieser letzteren Methode wurden systematische Messungen insbesondre von Svedberg und seinen Mitarbeitern angestellt und mit den Resultaten derselben werden wir uns im weiteren Verlaufe am meisten zu beschäftigen haben.

Svedberg ging so vor, dass er mittels Spalt-Ultramikroskops eine Gummigutt-Emulsion oder eine kolloidale Goldlösung beobachtete, von der nur eine ganz dünne Schichte (2μ Dicke) beleuchtet wurde. Dabei war das Gesichtsfeld mittels einer passenden Okularblende soweit verengt, dass im Mittel nur zwei oder drei Teilchen sichtbar waren, was eine bequeme Zählung ermöglichte. Die Beleuchtungsvorrichtung war mit einem rotierenden Sektor verbunden, so dass das (im allgemeinen dunkle) Gesichtsfeld (in gleichen Zeitintervallen (39 mal pro Minute) (ganz kurz) durchleuchtet wurde; (So wurden) die in jenen äquidistanten Zeitmomenten (gerade) sichtbaren Teilchen gezählt und die betreffenden Zahlen notirt. Als Beispiel sei hier eine (518 derartige Einzel-) Messungen umfassende Zahlenreihe angeführt: 1 2 0 0 0 2 0 0 1 1 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 1 3 1 1 2 5 1 1 1 0 2 3 1 1

$$\frac{[illegible]}{[illegible]} \; \frac{v \mu m}{V [illegible]} = \frac{\frac{1}{n m} m}{V} = \frac{1}{n V} = \frac{1}{[illegible]}$$

$$p = \frac{v}{V}(1+\theta)$$

Was kann man nun aus einer derartigen Zahlenreihe für Folgerungen ziehen?

Vor Allem überrascht uns eine Erscheinung, welche einem Anhänger der orthodoxen, antiatomistischen Thermodynamik unbegreiflich bleiben müsste: die ausserordentliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl.

Das arithmetische Mittel beträgt 1·55, also sollte man gemäss der klassischen Thermodynamik, welche den Zustand eines im Ruhe befindlichen Körpers durch Druck und Temperatur (eindeutig definiert ansieht) erwarten, eine unveränderliche Anzahl (in unserem Falle) ein oder zwei Teilchen, vorzufinden. Dagegen sehen wir, dass in scheinbar vollständig unregelmässiger Aufeinanderfolge alle möglichen Zahlen, von 0 bis 7, vorkommen.

Vom Standpunkte der Molekularkinetik ist das verständlich, denn die Teilchen nehmen an der fortwährenden Molekularbewegung der Flüssigkeit teil (sie schwirren infolge der Molekularbewegung durcheinander wie ein Haufen Ameisen) und es hängt grossenteils vom Zufall ab, wie viel sich im betrachteten Raume gerade aufhalten. Dieses indeterministische Element des Zufalls berechtigt uns zur Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und zur statistischen Verwertung des gesammelten Zahlenmaterials.

Diesbezüglich dienen uns gewisse Wahrscheinlichkeitsformeln zur Grundlage, welche ich vor zehn Jahren für die Verteilung von Gasmolekülen (und von Molekülen einer gelösten Substanz) abgeleitet habe.

Bekanntlich besteht ja (vom Standpunkte der kinetischen Theorie) überhaupt kein prinzipieller Unterschied zwischen Emulsionsteilchen und gelösten Molekülen und andrerseits herrscht eine weitgehende Analogie zwischen den letzteren und Gasmolekülen. Diese Analogie drückt sich ja auch experimentell darin aus, dass das (Van't Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen) mit dem Boyle Charles'schen Gasgesetze identisch ist. Nun kann man leicht voraussehen, dass

Die (momentane) räumliche Anordnung von Gasmolekülen offenbar eine äusserst unregelmässige sein muss, ganz im Gegensatz zu der regelmässigen Anordnung der Moleküle eines kristallinischen festen Körpers, (und genau dasselbe muss für Emulsionsteilchen gelten) Sie werden nicht genau gleiche Abstände haben, sondern etwa ein solches Bild geben wie Regentropfen auf dem Strassenpflaster. Den höchsten Grad von Unregelmässigkeit erreicht diese Anordnung, wenn es sich um Moleküle eines idealen Gases handelt oder um Teilchen einer stark verdünnten Emulsion, da dann keinerlei Kräfte zwischen denselben wirksam sind (die störende Wirkung der Molekularkräfte entfällt) somit jedes Teilchen sich vollständig unabhängig von den übrigen bewegt.

Für diesen Fall lässt sich mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, insbesondere Anwendung der sog. Bernoulli'schen Regel, verhältnismässig einfache Formeln ableiten. (für deren Beweis ich auf meine frühere Arbeit oder die neuere Publikation von R. Lorenz etc. verweisen kann)

Ist nämlich ν die Anzahl von Teilchen, welche bei normaler, gleichmässiger Verteilung auf das betrachtete Volum entfallen würde, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass zufälligerweise sich n Teilchen darin aufhalten: $\frac{e^{-\nu}\nu^{n}}{n!}$ Auf die Gestalt des betreffenden Volumteils kommt es dabei gar nicht an.

~~Die ersten diesbezüglichen experimentellen Arbeiten, von Perrin und Svedberg, stammen aus den Jahren 1908 und 1910, während meine theoretische Arbeit~~

und Eigentlich ~~muss man sich wundern, dass~~ ist der Gedanke sehr naheliegend, statistische Methoden ~~nicht schon lange~~ auf das Studium der Emulsionen anzuwenden. Die Statistik hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik erobert, sogar Optik und Radioaktivität; ~~und man muss sich wundern, dass man dies nicht schon lange getan hat. Aber~~ eine Emulsion, wo man es mit einer Menge annähernd gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, ~~bildet doch~~ scheint ja denn von vornherein ein ~~viel~~ viel passenderes Objekt für ihre Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene chemische Substanzen oder optische Strahlung.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesem Wege erreichen lässt. Nun ~~heute wissen wir schon viel~~ es hat sich gezeigt, dass die Emulsionsstatistik ein vorzügliches Hilfsmittel bildet, um uns betreffs der die Emulsionen und Kolloidalen Lösungen beherrschenden Gesetze, insbesondere in Bezug auf Stabilität und osmotischen Druck derselben, Aufklärung zu verschaffen; ~~hierin hat sie schon bemerkenswerte Resultate geliefert~~; ausserdem aber beleuchtet sie manche allgemeinere Probleme, insbesondere das Verhältnis zwischen Thermodynamik und Molekularkinetik von einer neuen Seite ~~beleuchtet~~, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physiko-chemischen Anwendung von Interesse ist.

Schwankungen

[illegible]

Gauss-Laplace?

[illegible] Diffusion

Also sind die Wahrscheinlichkeiten, dass gar kein Teilchen, ein, zwei, drei Teilchen sich in dem betreffenden Volum befinden, gleich: $\overset{\boxed{0}}{e^{-\nu}}$, $\overset{\boxed{1}}{\frac{e^{-\nu}\nu}{1}}$, $\overset{\boxed{2}}{\frac{e^{-\nu}\nu^2}{1.2}}$, $\overset{\boxed{3}}{\frac{e^{-\nu}\nu^3}{1.2.3}}$ u.s.w.

Um dies mit jener Zahlenreihe zu vergleichen, zählen wir, wie oft darin die Zahlen 0, 1, 2, 3 ... vorkommen, N, berechnen daraus den betreffenden Percentsatz, also die empirische Wahrscheinlichkeit W_{emp} und vergleichen diese Werte mit den aus obiger Formel für $\nu = 1.54$ berechneten Werten W_{ber}:

n	N	W_{emp}	W_{ber}
0	112	0.216	0.212
1	168	0.324	0.328
2	130	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001

Die Übereinstimmung welche im Maßstabe durch die Figur dargestellt wird, ist wohl sehr befriedigend.

Dabei sind die betreffenden Punkte (der besseren Übersicht) durch eine runde Curve verbunden worden, obwohl es sich eigentlich um discontinuirliche Werte handelt und eine Curve somit streng keinen Sinn hat. Diese Curve gibt uns aber eine anschauliche Vorstellung davon, wie sehr die Verteilung von

Anstatt dessen kann man die Ungleichförmigkeit der Verteilung auch durch Angabe einer einzigen Grösse charakterisieren, nämlich der sogenannten mittleren Schwankung.

Ähnlich wie in der Gaussischen Fehlertheorie die Präcision einer Messungsreihe durch die Grösse des durchschnittlichen Fehlerquadrates charakterisiert wird, ebenso kann man als Maass der Ungleichförmigkeit der Verteilung der Emulsionsteilchen das durchschnittliche Quadrat der (Konzentrationsschwankung) annehmen

$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2}$ Hiefür kann man nun aus der obigen Wahrscheinlichkeitsformel ein sehr einfaches Resultat ableiten, nämlich man erhält $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$

Also ist die mittlere Dichteschwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ unabhängig von der normalen Anzahl von Teilchen, welche auf das betrachtete Volum entfallen, und zwar ist sie der Wurzel aus derselben umgekehrt proportional. Wenn man nun die betreffenden Mittelwerte aus jener Zahlenreihe ausrechnet, erhält man $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0.637$ während die theoretische Formel verlangen würde: $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{1.55}} = 0.695$

Somit haben wir auch hier eine sehr schöne Übereinstimmung.

Das ist gewiss befriedigend, dass unsere theoretischen Formeln bestätigt werden, aber wenn sich daraus sonst keine weiteren Schlüsse ziehen ließen, wäre die Sache nicht so wichtig. Erhöhtes Interesse gewinnt

30. 260.   310.4 13   20, 220

jene Methode aber dadurch, dass sie Aufschluss bietet über das grundlegende Problem der Emulsions- und Kolloidphysik: über die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte und der damit zusammenhängenden Gesetze des osmotischen Druckes, der durch die Emulsionsteilchen ausgeübt wird.

Um das zu verstehen, braucht man sich nur vorzustellen, dass die Teilchen starke abstossende Kräfte aufeinander ausüben, etwa wie wenn jedes Teilchen mit einem dicken elastischen Polster umgeben wäre. Dann wird die Annäherung der Teilchen auf kleine Distanzen verhindert werden und die Anordnung der Teilchen wird offenbar gleichförmiger werden.

Würden dagegen anziehende Kräfte zwischen den Teilchen bestehen, so müsste im Gegenteil die Tendenz zu Agglomerationen, zu Schwarmbildungen vermehrt werden.

Man könnte somit aus dem blossen Anblick einer Momentphotographie der Emulsion schon die Art der Wechselwirkung der Teilchen erschliessen. Nun ist andererseits die Art der Teilchenkräfte massgebend für die Zustandsgleichung der Emulsion, das heisst für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Temperatur und Konzentration. So besteht also ein enger innerer Zusammenhang zwischen der räumlichen Verteilung der Teilchen und dem Gesetz des durch dieselben ausgeübten osmotischen Druckes.

Um die Sache quantitativ untersuchen zu können, müssen unsere Verteilungsformeln der allgemeinen Voraussetzung angepasst werden, dass die Emulsionsteilchen aufeinander innere Kräfte ausüben, welche im Gesetz des osmotischen Druckes zum Vorschein kommen. Auf Einzelheiten der Berechnung, welche sich auf gewisse Sätze der allgemeinen statistischen Mechanik stützt, möchte ich hier nicht näher eingehen, nur das schliessliche Endresultat möchte ich anführen. Es zeigt sich, dass die Teilchenzahlen im Allgemeinen analog verteilt sind wie die zufälligen Fehler um einen Mittelwert und die Grösse der mittleren Schwankung hängt unmittelbar zusammen mit der osmotischen Compressibilität der betreffenden Emulsion.

Ist nämlich die Grösse des osmotischen Druckes in ihrer Abhängigkeit vom spezifischen Volum der Emulsion gegeben $p = f(v)$, so nennen wir den Compressibilitätskoeffizienten

$$-\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$$

und da soll dann die Beziehung bestehen:

$$\delta^2 = \frac{H\theta}{N}\frac{\beta}{V}$$

Unsere frühere Formel ist natürlich ein Spezialfall der letzteren, denn nehmen wir das Vant Hoff-Boyle-Mariotte'sche Gesetz $pv = R\theta$ an, welches für genügend verdünnte Emulsionen bestehen muss, so erhält man $\beta = \frac{1}{p}$ und $\delta^2 =$

Ist dagegen die Compressibilität beispielsweise geringer, wie dies bei Anwesenheit von Abstossungskräften der Fall sein muss, so verringert sich die Schwankung $\sqrt{\delta^2}$ und die Verteilung wird gleichmässiger.

Diese Werte sollten also der Theorie zufolge die relative Häufigkeit der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich grosse Volumteile der Emulsion betrachtet oder auch wenn man denselben Volumteil zu wiederholten Malen während längerer Zeit beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat.

Falls die normale Anzahl ν der Teilchen eine grosse wäre, würde diese Curve ganz den Charakter der Laplace-Gauss'schen Fehlerkurve besitzen.

80414 80956
90207 90478
798 803

Überwiegen anziehende Kräfte, wie das beispielsweise für Gasmoleküle in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, so wird die Inhomogenität der Substanz sehr begünstigt, so dass die Compressibilität vergrössert ist, was sich in der bekannten Opaleszenz zu erkennen gibt.

Ein solches Verhalten haben nun tatsächlich Svedberg und Westgren bei konzentrierteren Emulsionen beobachtet und daraus hatten sie geschlossen, dass der osmotische Druck konzentrierter Emulsionen bedeutende Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze aufweist, und zwar im Sinne einer Verminderung der Compressibilität, derart dass die Compressibilität vermindert erscheint.

So wurden beispielsweise bei einer Gummigutt-Emulsion (Teilchendurchmesser 0·4 μ, Teilchenzahl 1·07 pro 1000 μ^3) folgende Beobachtungen gemacht

$\frac{4}{3}\, 0{\cdot}2^3 \pi\, 1{\cdot}07 = 0{\cdot}008 . 4 . 1\cdot$ 1035

		beob.	berechnet
0	163	0·289	0·322
1	222	394	365
2	128	227	206
3	41	073	078
4	9	016	022
	563		

$\nu = 1{\cdot}132$

$\overline{\delta^2} = 0{\cdot}7290$

$\overline{\delta^2}_{ber} = 0{\cdot}8834$

$\frac{\beta}{\beta_0} = 0{\cdot}825$

Das ist ja von vornherein wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei Annäherung einander abstossen, denn das würde die wohlbekannte Stabilität der Emulsionen erklären, aber eigentümlich (vielleicht darf man sogar sagen: wenig glaubhaft) ist es doch, dass diese Abweichungen vom B.-Ch. Gesetze schon bei so grosser Verdünnung auftreten sollten, wo die Volumkonzentration etwa 0·000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihr Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Bevor wir jedoch auf dieselben zu sprechen kommen, möchte ich noch eine andere Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche einen zweiten, ebenfalls ausserordentlich einfachen Weg zur Erforschung der Gesetze des osmotischen Druckes eröffnet. Dieselbe beruht auf der Beobachtung des Sedimentationsgleichgewichtes, d. i. der Gleichgewichts-Teilchen-Verteilung, welche sich in einer vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft mit der Zeit von selbst herstellt. Man misst dann den osmotischen Druck gewissermassen durch Vergleich mit der Schwerkraft.

Bezeichnen wir nämlich mit ω das scheinbare Gewicht eines Teilchens, also $\omega = \frac{4}{3} a^3 \pi (\rho - \rho') g$ und mit n die Anzahl Teilchen pro Volumeinheit in einer gewissen Höhe x, so ist der osmotische Druck in einer gewissen Höhe p_x im Gleichgewicht mit dem Gewicht sämmtlicher überlagerten Teilchen, wächst also proportional mit der Gesamtanzahl derselben von oben her gerechnet.

$$p_x = \omega \Sigma n$$

Der blosse Anblick einer derartigen Momentphotographie einer vertikalen Flüssigkeitssäule lässt also die Zunahme des osmotischen Druckes von oben nach unten zu quantitativ ganz genau verfolgen, und man kann sich p als Function von x graphisch darstellen. Andererseits aber ist der osmotische Druck Function der an der betreffenden Stelle x herrschenden Konzentration, das heisst der Teilchenzahl pro Volumeinheit n_x, welche sich dem Bilde entnehmen lässt. So erhält man also zusammengehörige Werte von p und n, das heisst man erhält direkt die empirischen Daten zur Ableitung der Zustandsgleichung $p = f_n(n, T)$. Für genügend grosse Verdünnung muss natürlich das Van't Hoff-Boyle'sche Gesetz gelten, wonach der Druck proportional ist der Teilchenzahl n. Dann stellt sich die bekannte

exponentielle Verteilung her, welche für die Dichteverteilung der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschied, dass an Stelle der wirklichen Schwere g die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des flüssigen Mediums) tritt.

$$p = p_0 e^{-\frac{g x}{R\theta}\left(1-\frac{\rho'}{\rho}\right)} = p_0 e^{-\frac{Nm}{H\theta}\left(1-\frac{\rho'}{\rho}\right)x}$$

[wo m = wirkliche Masse]

Bekanntlich hat Perrin diese exponentielle Verteilung in verdünnten Emulsionen mit grosser Genauigkeit nachgewiesen (und hat daran eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl N geknüpft). Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur quantitativ, indem in der Erdatmosphäre auf 5500 m Höhendifferenz eine Verminderung der Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier z.B. in einer Gummigutt-Emulsion mit Körnern von 0·212 μ Radius bereits ein Höhenunterschied von 30 μ einer Halbierung der Dichte entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen

5500 m : 30 μ bezeichnet das Verhältnis zwischen dem scheinbaren Gewicht jenes Gummigutt-Körnchens und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man auf diese Weise absolute Molekulargewichte und die Loschmidt'sche Zahl berechnen kann.

Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Perrin'schen Arbeiten beschäftigen, umsomehr da die Kenntnis derselben durch Perrin's Schriften bereits genügend popularisiert ist, sondern uns interessiert diese Methode jetzt vor Allem als Mittel, um die Exactheit der Van't Hoff–Boyle'schen Zustandsgleichung zu kontrollieren. Jede Abweichung von der letzteren muss sich durch eine Abweichung von der exponentiellen Verteilung zu erkennen geben.

Daher hat Westgren vor einem Jahr die Perrin'schen Messungen bei grösseren Konzentrationen der Emulsionen wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Svedbergs beträchtliche Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze bestehen sollten. Das Resultat war jedoch negativ: die Teilchen-Verteilung erwies sich sehr annähernd exponentiell. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsions-statistischen Methoden, welcher ein peinliches Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich mit horizontal gestelltem Mikroskop eine photographische Momentaufnahme einer sedimentierten Emulsions-Schicht herstellt, so kann man an dem Bilde beide statistische Zählungen vornehmen. Man kann nämlich die Zustandsgleichung kontrollieren, einerseits indem man die Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung bestimmt, andererseits indem man innerhalb jeder Horizontal-Schicht für die einzelnen Volumteile die Schwankungen um den Mittelwert der betreffenden Teilchenzahl bestimmt und auf das Schwankungsgesetz die Formel ( ) anwendet. Glücklicherweise bin ich noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Mühe enthoben worden, indem Perrin und Constantin eine gerade in dieser Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.

Denn die Einzelbestandteile bleiben bei der Sedimentation nicht wirklich am Boden liegen, sondern bilden nach Art der Erdatmosphäre eine Schicht von allmählich abnehmender Dichte.

Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich vor Allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrationsschwankungen wie auch die der Sedimentations-Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Compressibilität erheblich geringer ist als das Van't Hoff'sche Gesetz angibt.

Als Beispiel gibt Costantin einige Zahlen-Werte für den Betrag der mittleren Schwankung δ an, einerseits wie er bei der betreffenden Volumkonzentration (für das betreffende Volum) unter Zugrundelegung des Van't Hoff'schen Gesetzes, also der Formel ( ) ausfallen müsste, andrerseits den Betrag, welcher aus meiner Formel ( ) folgt, wenn die aus der Sedimentationsverteilung ermittelte Compressibilität eingesetzt wird, endlich die experimentell ermittelte Schwankung:

Konz. in Proz.	δ V.H.	δ ber.	δ exp.
4	0·140	0·101	0·110
4·94	0·126	0·087	0·087
5·9	0·116	0·078	0·081
6·75	0·108	0·070	0·068

Die Übereinstimmung der beiden letzten Kolonnen ist ganz genügend, während von Gültigkeit der Formel ( ) keine Rede sein kann.

Perrin und Costantin fanden, dass die Van der Waal'sche Formel ihren Beobachtungen ganz gut Genüge leistet, wenn man sie in der Form schreibt

$$p = \frac{R\theta}{v} + \frac{b R\theta - a}{v^2}$$

und wenn man annimmt, dass die Grösse a einen negativen Wert besitzt (wobei für b das vierfache Volum der Teilchen genommen wird). Das heisst also: anstatt der Anziehungskräfte, welche bei Gasen und Flüssigkeiten einen „inneren Druck" erzeugen, muss man bei Emulsionen abstossende Kräfte annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen entgegenwirken, und bei grösseren Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Perrin meint, dass diese Kräfte mit der Existenz der elektrischen Doppelschichte an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen und das mag wohl vielleicht richtig sein.

Jedenfalls glaube ich, dass wir hier endlich einmal einen Weg gefunden haben, um einem der Hauptprobleme der Kolloidchemie näher an den Leib zu rücken, nämlich um jenen räthselhaften Kräften nachzuspüren, von welchen die Stabilitäts- und Koagulationserscheinungen der Emulsionen und Kolloide abhängen. Gibt es derartige Kräfte, so müssen sie sich im Gesetz des osmotischen Druckes äussern und müssen sich in den Abweichungen vom Boyle-Van't Hoff'schen Gesetz zu erkennen geben. Hierzu haben wir eine Methode — oder eigentlich zwei von einander unabhängige Methoden — um indirekte Messungen beliebig kleiner osmotischer Drucke mit Präzision auszuführen. Um eine Vorstellung davon zu geben, um was für Grössen es sich handelt sei nur angeführt, dass der osmotische Druck in den Gummigutt-Emulsionen Perrins von grösster Konzentration nur $5 \cdot 10^{-8}$ Atm., in Svedbergs verdünntesten

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Ve[illegible]

Ze[illegible]

Vi[illegible]

di[illegible]

Ti[illegible]

ma[illegible]

di [illegible]

Emulsionen, die ~~deren~~ wie jene auf welche sich die Zahlen oben beziehen nur 3.10^11 Atm. betragen hat, Grössen die sich direkter Beobachtung natürlich vollkommen entziehen.

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei Verwendung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste Ungleichförmigkeit der Grösse der Emulsionsteilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung und von dem Boyle'schen Gesetze vortäuschen muss, indem die schwereren Teilchen sich in den unteren Schichten ansammeln. Die Schwankungsmethode ist dagegen (von diesen Fehlerquellen frei, da prinzipiell) sowohl für homogene wie inhomogene Emulsionen verwendbar. Und zwar genügt — theoretisch — eine einzige ~~Aufnahme~~ und ~~erläuterte~~ Momentaufnahme eines hinreichend grossen Emulsionsvolumens um die Zustandsgleichung im Bereich aller Konzentrationen bis zu den stärksten zu definieren.

~~Man muss sich nur die Platte in gleichgrosse Felder einteilen und~~

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsionsstatistik übergehen, mit dem ich mich in der letzten Zeit beschäftigt habe. Kehren wir zu der für eine gewisse verdünnte Emulsion von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zurück. Wir sahen schon, dass sie trotz scheinbarer ~~[illegible]~~ Regellosigkeit doch einem genau definierten Gesetze gehorcht, indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel ( ) gegeben ist und die Grösse der mittleren Schwankung mit dem Betrag der normalen Teilchenzahl ν zusammenhängt.

Nun fragen wir aber nach der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz Verschiedenes, denn da kommt der ~~[illegible]~~ Begriff der Zeit als neues Moment herein.
Es könnte ja z.B. in jener Reihe jede Zahl ~~doppelt~~ verdoppelt werden:

1 1 2 2 0 0 0 0 0 0 2 2 0 0 0 0 1 1 3 3 2 2 4 4 1 1 2 2 usw

Dann wären die Häufigkeiten ~~unverändert~~ dieselben und der Betrag der mittleren Schwankung, aber die ~~[illegible]~~ Veränderlichkeit der Teilchenzahl pro Zeiteinheit wäre gerade nur halb so gross. Von welchen Umständen hängt also diese Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmässig definieren?

Was vor Allem die zweite Frage anbelangt, so ist es sehr naheliegend, als Mass der Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinanderfolgenden Zahlen einzuführen, also $\frac{(+1)^2 + (1)^2 + 2^2 + 0^2 + 0^2 + 2^2 + 0^2 + 2^2 + \cdots}{N}$ welches ich kurz als Veränderlichkeitsquadrat $\overline{\Delta^2}$ bezeichnen will.

Betreffs der Primär-Ursache, welche die Veränderlichkeit bedingt, ist vor Allem klar, dass das die Brown'sche Molekularbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Herumwimmeln der Teilchen. Es ist also von vorneherein klar, dass die Veränderlichkeit viel geringer sein wird, wenn man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zucker oder Glycerinzusatz erhöht und dadurch die Brown'sche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg solche Versuche angestellt und

Auf den ersten Blick scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgren'schen Resultate zu bilden.

Wenn man aber die betreffenden Angaben genauer vergleicht, findet man, dass nach Perrin-Constantin die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz erst bei Konzentrationen einer ganz anderen, (bedeutend höheren) Grössenordnung auftreten (cca 0·01 Volum Konz. $\frac{2a}{d} = \frac{1}{3}$) als bei jenen Beobachtern und dass die von letzteren verwendeten Emulsionen sich (noch) sämmtlich ganz normal verhalten sollten.

Perrin und Constantin's Zählungen sind wohl aus dem Grunde vertrauenswerter, da sie nicht subjektiv sondern objektiv an photographischen Platten vorgenommen wurden. Auch wird ihre Richtigkeit dadurch bewiesen, dass bei ihnen beide Messungsmethoden ganz übereinstimmende Resultate geliefert haben. Man muss somit wohl schliessen, dass bei den auf konzentrierte Emulsionen bezüglichen Schwankungs-Teilchenzählungen Svedbergs und Westgren's eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe.

Bedenklich erscheint mir diesbezüglich namentlich der Umstand, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ja bei ultramikroskopischer Beobachtung die Sichtbarkeit von der Helligkeit und Grösse der Teilchen abhängt, und hier eine Möglichkeit von systematischen subjektiven Zählungsfehlern vorliegt.

$\frac{4a^3}{\ldots} = 0{,}01$

$\left(\frac{2a}{d}\right)^3 = 0{,}02$

$\frac{d}{2a} = \sqrt[3]{20} = 2{,}7$

1·30100
·4337

hat constatirt, dass die Grösse der Schwankungen unverändert blieb, aber die Raschheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine Zahlenreihe explicite an.

Ebenso lässt sich voraussehen, dass die Gestalt und Grösse des beobachteten Volumteiles von Einfluss sein werden, und vor Allem (überhaupt) die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den successiven Beobachtungen verstreichen.

Was nun die quantitative Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ermüden. Nur soviel sei erwähnt, dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Molekularbewegung:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad \overline{\xi^2} = \qquad D =$$

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einziges, irgendwo in dem betrachteten Volum befindliches Teilchen in dem gegebenen Zeitintervalle aus demselben entfernt. Der betreffende Wahrscheinlichkeitsexponent, welchen wir P nennen wollen, hängt mit der Intensität der Brown'schen Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsionsschichte (h) und dem Zeitintervall t mittels der Formel zusammen:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2}\, dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad \beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$$

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Austritt einer gewissen Anzahl Teilchen ist, unter Voraussetzung, dass im vorhergehenden Zeitintervall n Teilchen in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes neuer Teilchen, von Aussen her, und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich die Formel, welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \cdot \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$$

oder auch eine Verminderung um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \cdot \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$$

zu erwarten hat. (Dabei bedeutet ν, wie früher, die normalmässig auf das betreffende Volum entfallende Zahl).

Es sind das recht komplizierte Summenausdrücke, welche für grosse Teilchenzahlen n eine ganze Menge Glieder enthalten und sich leider nicht weiter vereinfachen lassen.

Merkwürdigerweise erhält man aber aus denselben für die mittlere Veränderlichkeit Δ ein sehr einfaches Resultat, nämlich:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P$$

Ein Skeptiker könnte meinen, nach einer so komplexen Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeit ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung unterlaufen ist. Eine solche Kontrolle kann man nun am besten durch Vergleichung mit den Svedberg'schen Zahlen vorausführen.

Ich habe dieselben in eine Reihe von 517 Doubletten aufgelöst: 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13 usw.

und habe so die Häufigkeit der verschiedenen "Ambo" Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte, indem ich den empirischen Wert der mittleren Veränderlichkeit $\bar{\Delta}^2$ der Rechnung zu Grunde legte. Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende Zusammenstellung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl nebst den eingeklammerten theoretischen Werte angeführt ist. Dabei bezeichnet die verschiedenen Horizontalreihen die Werte der vorangehenden, die Vertikalreihen den Wert der nachfolgenden Zahl in der betreffenden Ambo-Kombination:

Anfangs- Erste Zahl \ Folgende Zweite Zahl	0	1	2	3	4	5	6	7
0	45 (36)	35 (40)	19 (21)	7 (9)	5 (2)	0 (0)		
1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (4)		1
2 (Mittel 1·55)	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (3)	1	
3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (2)		
4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (5)	2 (0·7)		
5	0 (0·3)	1 (1·3)	2 (1·3)	2 (1·2)	0 (0·7)	0 (0·3)		

Angesichts des Umstands, dass es sich da um Wahrscheinlichkeitsgesetze handelt, welche bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler sehr entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des experimentellen und des theoretischen Bildes für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der Veränderlichkeit $\bar{\Delta}^2 = 2\nu P = 2{\cdot}27$ stimmt mit jenem welcher aus Formel ( ) $\bar{\Delta}^2 = 2{\cdot}71$ folgt, so weit man es bei jenen Versuchen nur erwarten kann in Anbetracht des Umstands, dass die zur Berechnung dienenden Grössen (Teilchengrösse und Schichtdicke) nur angenähert bekannt sind. (Abweichung der Teilchen v. Kugelgestalt)

Auf Grund der theoretischen Formeln kann man übrigens derlei Beobachtungen besser umgekehrt dazu benutzen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit Δ den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten P und daraus den Koeffizienten D zu ermitteln, welcher für die Intensität der Brown'schen Bewegung charakteristisch ist. Ich glaube, diese indirekte Methode zum Studium der Brown'schen Molekularbewegung dürfte genauere Resultate ergeben als die direkte Beobachtung der umherwimmelnden Teilchen.

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen ausführte, war ich nicht wenig überrascht und erfreut zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe soviel Weisheit steckt. Auf den ersten Blick würde wohl niemand vermuten, dass nicht nur die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen, sondern auch deren Anordnung, welche für die zeitliche Veränderlichkeit massgebend ist, von so schönen quantitativen Gesetzmässigkeiten beherrscht wird.

Aber was mir daran am Interessantesten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche den Gegensatz zwischen klassischer Thermodynamik und der Molekularkinetik illustrieren. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man den Übergang zwischen mikroskopischen reversiblen Molekularerscheinungen und makroskopischen irreversiblen Phänomenen sowohl experimentell wie theoretisch ganz exact verfolgen kann.

Diese Emulsionsvorgänge sind nämlich ein kolossal vergrössertes Bild dessen, was man sonst einen Diffusionsvorgang nennt. Es diffundieren die im beobachteten Volumen befindlichen Teilchen und die äusseren Teilchen durcheinander, gerade so als ob man die Diffusion einer Schicht einer Salzlösung mit der ... Flüssigkeit verfolgen würde. Es kommt nun ganz auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungeordnete Brown'sche Bewegung erscheint.

Ist in unserem Beispiele die Anfangszahl innerhalb des Bereiches der mittleren Schwankung gelegen, 0 oder 1, so sehen wir, dass hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass hierauf wieder eine 5 folgt, und noch seltener wird eine grössere Zahl folgen; dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine kleinere Zahl, 2 oder 3, folgt. Wäre der Anfangswert noch abnormaler, z. B. 17, so wäre mit noch grösserer Sicherheit eine Abnahme zu erwarten, ebenso wie wenn sich der Salzgehalt einer stark konzentrierten Schichte durch Diffusion gegen die schwächer konzentrierte Umgebung ausgleichen würde. Und man kann mit Hilfe jener Formeln leicht berechnen, dass die durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl $\Delta = (n - \nu)P$ beträgt, was genau dem Betrage entspricht, wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie für einen solchen Fall liefern würde, wenn

Annahme, dass wir es mit einem continuierlichen Medium zu tun haben, welches den Diffusionskoeffizienten D besitzt. Man kann den Koeffizienten D geradezu als Diffusionskoeffizienten der Emulsionsteilchen (gegenüber Wasser) bezeichnen, denn er charakterisiert (der Formel für die D.) die Geschwindigkeit der Ausbreitung einer Emulsion in dem umgebenden Medium.

Der Mechanismus der Diffusion einer Salzlösung ist ganz identisch und der ganze Unterschied besteht darin, dass die Brown'schen Bewegungen der Salzmoleküle infolge deren kleiner Dimensionen so viel rascher sind.

Nun erinnern wir uns des Kampfes welchen vor 20 Jahren Philosophen, Physiker und Chemiker gegen die kinetischen Theorie geführt haben und gedenken wir der Einwände, welche seinerzeit gegen diese erhoben wurden. Loschmidt bemerkte wohl als Erster, dass sämmtliche konservativen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen Molekulargeschwindigkeiten in einem gegebenen Moment das entgegengesetzte Zeichen erteilte, so müssten alle molekularen Vorgänge rückwärts verlaufen – entgegen dem Satze vom Wachsen der Entropie. Von vornherein scheinen aber Plus oder Minuszeichen gleich berechtigt zu sein, also sollten sämmtliche Vorgänge umkehrbar sein und scheint ein einseitiger Verlauf ganz unbegreiflich zu sein – im krassen Widerspruch zur Thermodynamik.

An unserem Beispiel sehen wir tatsächlich leicht, dass die Diffusion der Emulsionsteilchen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wir sehen ja, dass z.B. die Konzentration 5 auf 2 heruntersinkt, aber ebensohäufig wieder von 2 auf 5 ansteigt. Allgemein lässt sich aus unseren Formeln ohneweiters nachweisen, dass die Häufigkeit einer Zahlenfolge (a b) gleich sein muss mit der Häufigkeit der umgekehrten Folge (b a). Abnahme und Wachstum der Konzentration sind im stationären Zustand gleich wahrscheinlich.

Nun aber, warum glauben denn die Physiker immer, dass die Diffusion irreversibel verläuft? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst scheinbar in Sauerstoff und Stickstoff spaltet? Es müsste ja ein solcher Fall ebenso oft vorkommen wie die ausgleichende Vermischung der zwei Gase. Mit dieser Frage hängt der Einwand zusammen, welchen seinerzeit Zermelo 1896 gegen die Gastheorie vorgebracht hat und welcher ihn in eine heftige Polemik mit Boltzmann verwickelt hat. Gemäss einem allgemeinen mechanischen Satze von Poincaré sind nämlich die Bewegungen solcher konservativer mechanischer Systeme immer „quasi-periodisch", so dass der Anfangszustand nach beliebig langer Zeit beliebig nahe wieder erreicht wird. Den scheinbaren Widerspruch löst sich folgendermassen:

Wir können in unserem Falle ganz genau berechnen, wie lange es durchschnittlich dauert, bis der Anfangszustand wiederkehrt. In der Svedberg'schen Zahlenreihe vergehen durchschnittlich 4·5 Intervalle, bis der Wiederkehr der 0; analog beträgt die empirische Wiederkehrzeit für die Zahlen

Zahlen	1	2	3	4	5
	3·1	4·0	7·1	16	118

Intervalle.

Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer Beobachtungszeit von $\frac{518}{39}=$ Minuten entspricht, überhaupt nur je einmal vor. Wie lange müsste man nun (durchschnittlich) warten, um einmal die Wiederkehr der Zahl 17 beobachten zu können?

Aus meinen Formeln finde ich, dass hiefür durchschnittlich $N=\dfrac{1-\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}}{\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}\left[1-P_{(n,n)}\right]}$ Intervalle nötig sind. Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit 10^{10} Stellen, so dass Svedberg hätte circa 50,000 Jahre seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er einmal eine Teilchenzahl 17 zu sehen gewünscht hätte!

Das genügt wohl um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem stark abnormalen Anfangszustand ausgeht, so erfolgt anfangs mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit (ein Ausgleich der Konzentration) eine Zunahme der Entropie, entsprechend den wohlbekannten Gesetzen irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch symmetrisch der gerade umgekehrte Vorgang einmal eintreten, aber die Zeitperiode wann dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie dazu kommt eine solche Umkehr der Diffusion zu beobachten. Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleichwahrscheinlich, wenn es sich um den (um ausserordentlich lange Zeiträume) stationären Zustand handelt. Sonst aber, (für kürzere Zeiten) ist der Einfluss des Ausgangszustands massgebend, und falls derselbe stark abnormal war, ist in der täglichen Praxis nur eine Entropiezunahme zu erwarten.

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Emulsions-Teilchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die 3.10^{19} Stickstoff und Sauerstoff Moleküle eines Kubikzentimeters atmosphärischer Luft handeln würde. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung δ^2 laut Formel ( ) ein so äusserst enger, dass man in der Praxis in allen Fällen, wo es sich um Konzentrations-Unterschied von merklich grösserer Ordnung als $\frac{1}{3.10^9}$ handelt, nur die irreversible Diffusion beobachten wird.

Ebenso entstehen in einem im Gleichgewicht befindlichen Gase in jedem Augenblick automatisch Temperaturdifferenzen, es geht tatsächlich Wärme vom kälteren zum wärmeren Körper über und doch scheint im Grossen alles in Gemässheit der üblichen Wärmeleitungstheorie zu verlaufen.
– wie die Energetiker es haben wollten –

Allerdings sinkt dabei der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie vom Range eines obersten Naturgesetzes herab zur Stellung einer (nur im Allgemeinen) gültigen für die menschliche Praxis genügend genauen Näherungsregel.
Die Sache lässt sich übrigens auch noch von einem etwas anderen Standpunkt betrachten: mit Rücksicht

„Erster Entwurf des Vortrages in der physik.-chem. Gesellschaft“

Wien 15/XII 1914

auf Arbeitsleistung und Möglichkeit eines Perpetuum mobile.

Wenn wir sehen, dass die Teilchenzahl vom Normalwerte ν auf den Wert n ansteigt, so entspricht das der Leistung einer Kompressionsarbeit im Betrage von $\frac{\nu H\theta}{N}\log\left(\frac{n}{\nu}\right)$. Also wenn wir in der Svedberg'schen Zahlenreihe die Zahl 7 erscheinen sehen, so kann man sagen, dass entgegen dem II Hauptsatze von selbst auf Kosten der umgebenden Wärmeenergie eine Arbeit von 10^{-13} Erg geleistet worden ist. Trotzdem dass solche Arbeitsquantitäten, im Widerspruch zu Carnot und Clausius, auftreten, ist aber doch die Konstruktion eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile zweiter Art unmöglich, und zwar darum weil es nicht von unserem Willen sondern vom Zufall abhängt, ob die Erscheinung in dem einen oder im entgegengesetzten Sinne verläuft. Ausführlicher habe ich letzteren Gedanken bereits bei einer anderen Gelegenheit dargelegt.

Wesentlich Neues ist in all diesen Betrachtungen natürlich nicht enthalten, denn Boltzmann hat ja in gewisser Weise gerade diese Aufklärung der angeblichen Widersprüche zwischen Kinetik und Thermodynamik vorausgesehen. Es ist aber doch wohl befriedigend, dass man in einem konkreten Fall die Richtigkeit seiner Anschauungen in gerade so handgreiflicher und mathematisch exacter Weise ad oculos demonstriert sieht, betreffs eines der grössten Probleme der neueren Physik.

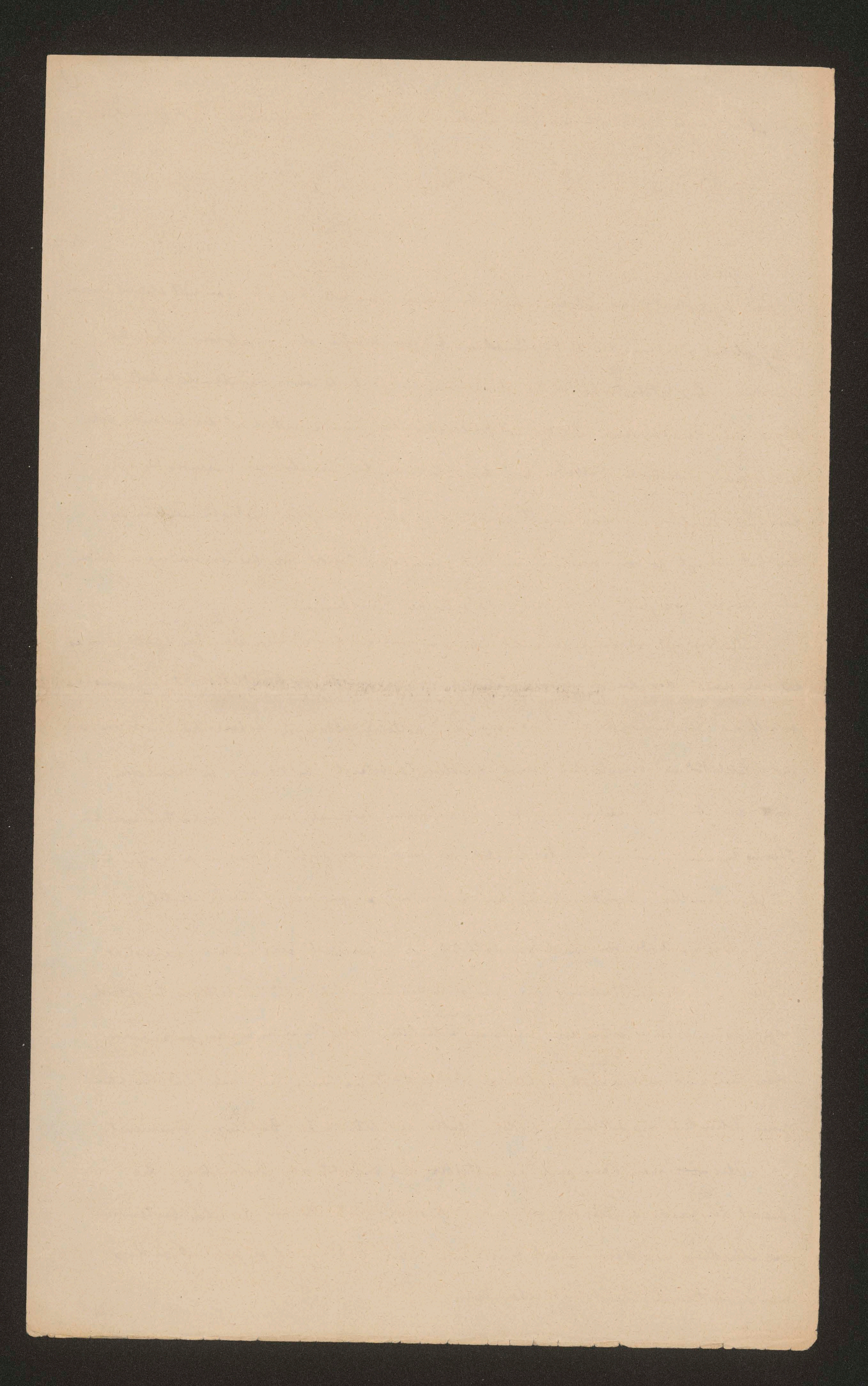
Über statistische Untersuchungen von Emulsionen und deren Zusammenhang mit Thermodynamik und Molekularkinetik.

Der Gegenstand, über welchen ich heute sprechen möchte, könnte man mit einem kurzen Worte, welches sich mit der Zeit vielleicht einbürgern dürfte, als „Emulsions Statistik" bezeichnen. Die statistische Betrachtungsweise hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik durchdrungen, sogar Optik und Radioaktivität, und eigentlich ist der Gedanke sehr naheliegend, statistische Methoden auf das Studium der Emulsionen anzuwenden, denn eine Emulsion, wo man es mit einer Menge gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, scheint ja von vornherein ein viel passenderes Objekt für ihre Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene Substanzen oder optische Strahlungen.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesem Wege erreichen lässt. Nun, es hat sich gezeigt, dass die Emulsions-Statistik das geeignetste Hilfsmittel bildet, um uns betreffs der Gesetze, welche die Emulsionen und kolloiden Lösungen beherrschen, insbesondere was Stabilität und osmotischen Druck derselben anbelangt, Aufklärung zu verschaffen. Ausserdem aber beleuchtet sie manche allgemeinere Probleme, wie das Verhältnis zwischen Thermodynamik und Molekularkinetik, von einer neuen Seite, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physiko-chemischen Anwendung ein gewisses Interesse bietet.

Die Methode der Emulsionsstatistik ist prinzipiell sehr einfach: sie besteht in der systematischen Zählung der Emulsionsteilchen, welche sich in bestimmten, optisch abgegrenzten Volumteilen der Emulsion (gerade) aufhalten. Dies kann entweder so geschehen, dass man eine mikrophotographische Moment-Aufnahme (bei Dunkelfeldbeleuchtung) eines Volumteils macht und auf der Platte die betreffenden Zählungen vornimmt.

Oder ~~aber~~ man kann auch unmittelbar, bei subjektiver Beobachtung, die Anzahl der gerade im Gesichtsfeld des Mikroskops befindlichen Teilchen bestimmen, was allerdings nur dann möglich ist, wenn diese Zahl nicht zu gross ist, so dass man sie mit einem Blick übersehen kann.



Nach dieser letzteren Methode wurden systematische Messungen insbesondere von Svedberg und dessen Mitarbeitern angestellt, und mit den Resultaten derselben werden wir uns im weiteren Verlaufe am meisten zu beschäftigen haben.

Svedberg ging so vor, dass er mittels Spalt-Ultramikroskops eine Gummigutt-Emulsion oder eine kolloidale Goldlösung beobachtete, von der nur eine ganz dünne Schichte (2μ Dicke) beleuchtet wurde. Dabei war das Gesichtsfeld mittels einer passenden Okularblende soweit verengt, dass darin im Mittel nur zwei oder drei Teilchen sichtbar waren, also eine bequeme Zählung ermöglicht war. ~~Die~~ Überdies war die Beleuchtungsvorrichtung ~~[illegible]~~ mit einem rotierenden Sektor verbunden, so dass das im Allgemeinen dunkle Gesichtsfeld in gleichen Zeitintervallen (39 mal pro Minute) ganz kurz durchleuchtet wurde. So wurden die in jenen äquidistanten Zeitmomenten gerade sichtbaren Teilchen gezählt und die betreffenden Zahlen wurden notiert; als Beispiel sei hier eine derartige, 518 Einzel-Messungen umfassende ~~[illegible]~~ Zahlenreihe angeführt:

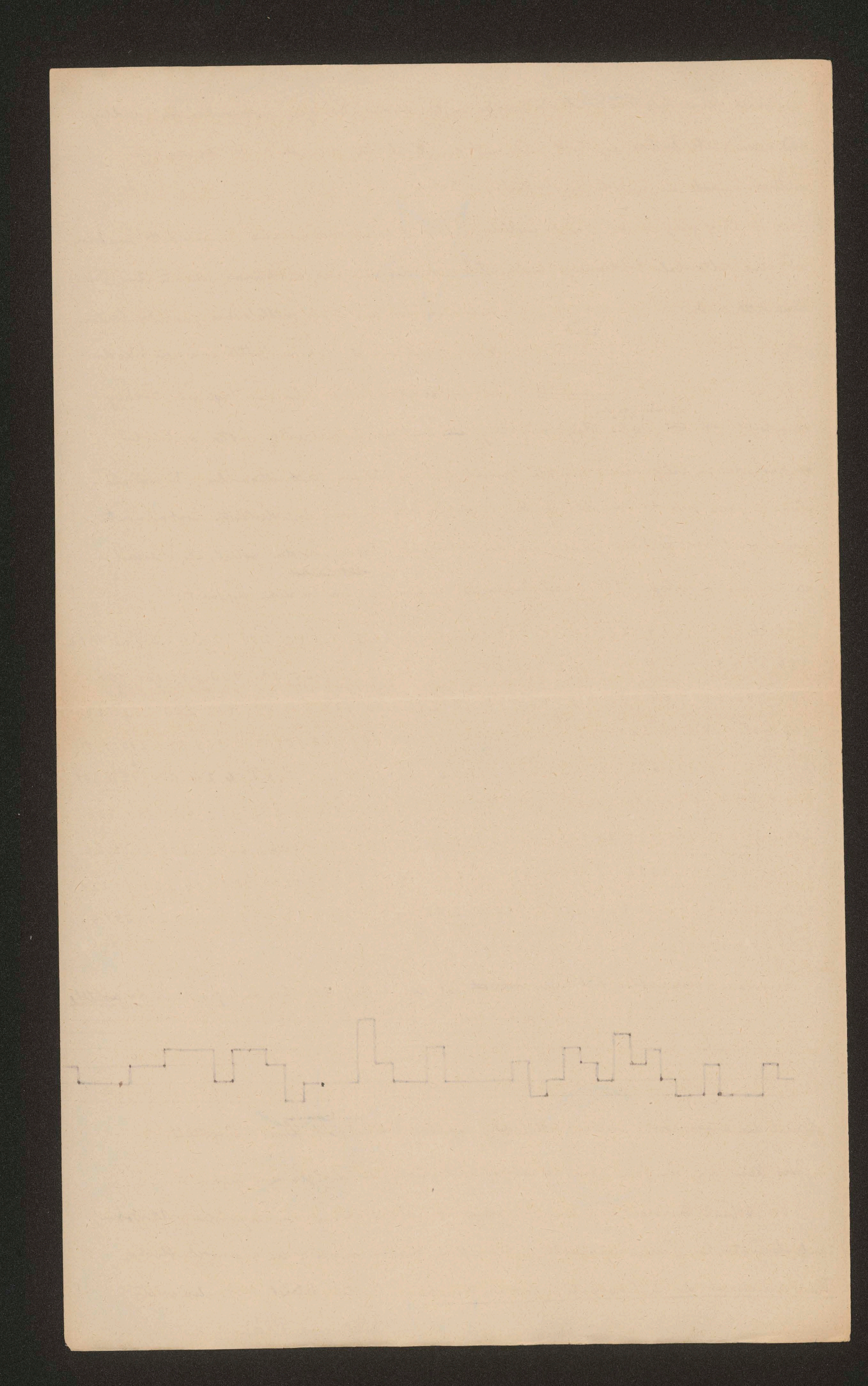
120 00 200 13 24 123 102 111 131 125 111 0 23 313 332 211 122 422 122 612
214 234 524 114 131 142 310 010 042 112 312 320 111 100 011 121 100
132 000 001 001 100 010 002 322 100211 000 020 100 133 312 200 023 122
102 401 110 212 221 122 310 001 103 311 102 101 100 101 030 113 121 210 101
211 112 111 000 322 101 230 201 212 132 111 011 002 331 224 211 000 120 301
010 022 173 441 010 100211 221 14442 121 144 013 212 331 431 301 122
212 331 012 111 122 241 223 111 332 213 211 0000 41043 2012 1200 1132 22
31200 25321 20332 33 111 10 02100 220130 11321 131200 101314 322 11221
1223234 4222 30321 4215 32200 202 142 123 232 043 11231 2003314
22345 21341 104123 2222 0221.

~~Der besseren Übersichtlichkeit wegen habe ich~~ ist der Anfang derselben auch graphisch dargestellt,

~~wodurch der kapriziöse, scheinbar vollständig regellose Verlauf~~ der Erscheinung ~~(noch besser hervortritt.~~

Was kann man nun aus einer derartigen Zahlenreihe für Folgerungen ziehen?

Vor Allem überrascht uns eine Erscheinung, welche einem Anhänger der orthodoxen, antiatomistischen Thermodynamik unbegreiflich bleiben müsste: die ausserordentliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl. Das arithmetische Mittel beträgt 1·55, also sollte



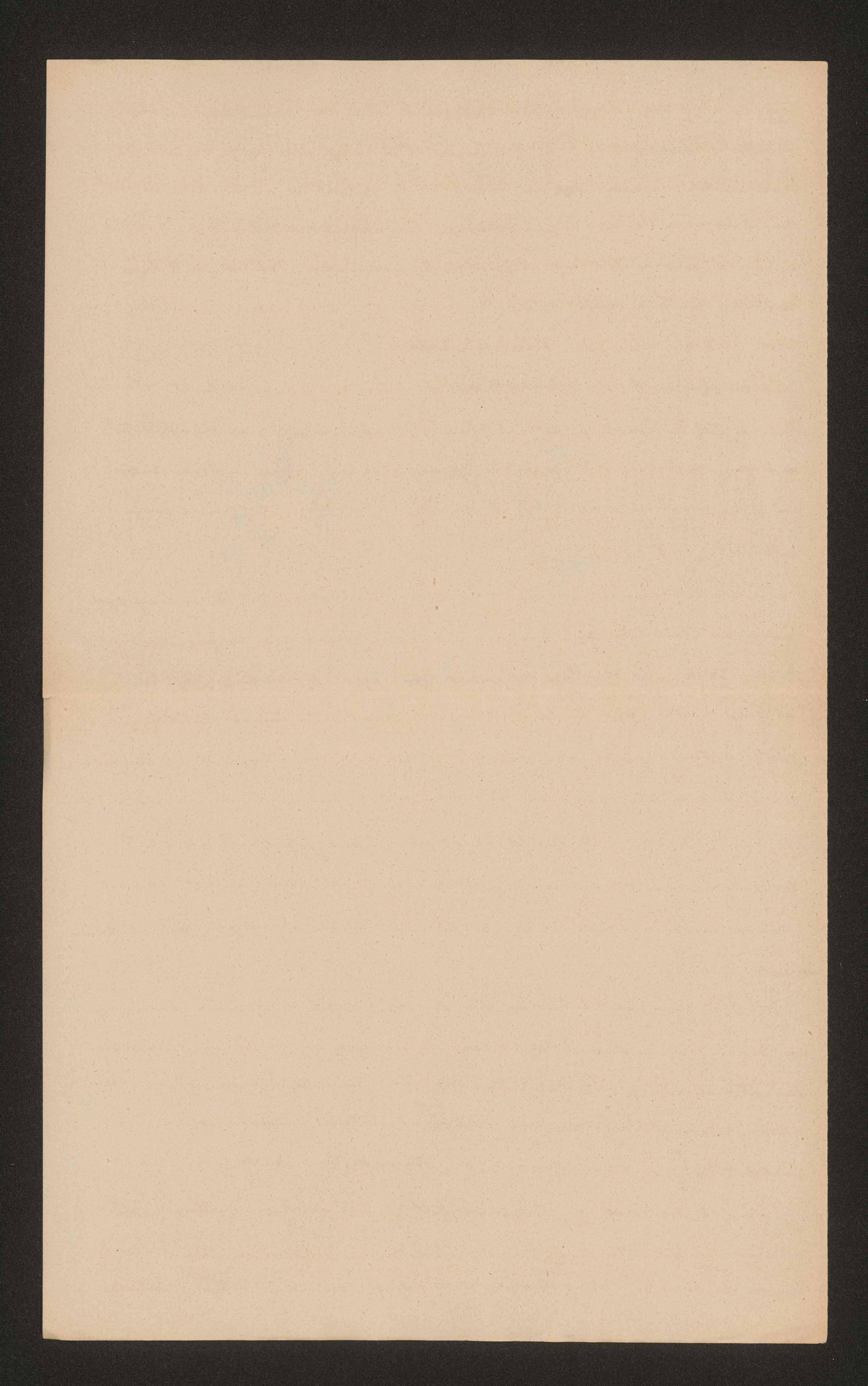
man im Sinne der klassischen Thermodynamik, welche den Zustand eines in Ruhe befindlichen Körpers durch Druck und Temperatur (als einzige unabhängige Veränderliche) eindeutig definiert ansieht, erwarten, eine unveränderliche Anzahl, in unserem Falle ein oder zwei Teilchen, vorzufinden. Dagegen sehen wir, dass alle möglichen Zahlen, von 0 bis 7 in scheinbar ganz unregelmässiger Aufeinanderfolge vorkommen. Noch besser tritt dieser kapriziöse, scheinbar regellose Verlauf der Erscheinung in der graphischen Darstellung hervor, welche den Anfang jener Zahlenreihe illustriert.

Vom Standpunkt der Molekulartheorie ist diese Veränderlichkeit leicht verständlich, denn die Teilchen nehmen an der fortwährenden Molekularbewegung der Flüssigkeit teil; sie führen ihre Brown'schen Bewegungen aus, wimmeln durcheinander wie ein Haufen Ameisen und es hängt grossenteils vom Zufall ab, wie viel sich im betrachteten Raume gerade aufhalten.

Dieses indeterministische Element des Zufalls berechtigt uns zur Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und zur statistischen Bearbeitung des gesammelten Zahlenmaterials. Als Grundlage dienen uns dabei gewisse Wahrscheinlichkeitsformeln, welche ich vor zehn Jahren für die Verteilung von Gasmolekülen und von Molekülen einer gelösten Substanz abgeleitet habe. Bekanntlich besteht ja vom Standpunkt der kinetischen Theorie überhaupt kein prinzipieller Unterschied zwischen Emulsionsteilchen und gelösten Molekülen und andererseits herrscht eine weitgehende Analogie zwischen letzteren und Gasmolekülen, welche sich auch experimentell darin ausdrückt, dass das Van't Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen identisch ist mit dem Boyle-Charles'schen Gas-Gesetz.

Man kann nun leicht voraussehen, dass die momentane räumliche Anordnung von Gasmolekülen eine äusserst unregelmässige sein muss, ganz im Gegensatz zur regelmässigen Raumgitter-Anordnung der Moleküle eines krystallinischen festen Körpers, und ganz dasselbe gilt für Emulsionsteilchen: sie werden nicht genau gleiche Abstände innehalten, sondern etwa ein solches Bild geben wie Regentropfen auf dem Strassenpflaster.

Den höchsten Grad von Unregelmässigkeit erreicht aber diese Anordnung, wenn es sich um Moleküle eines idealen Gases handelt oder um Teilchen einer stark verdünnten Emulsion, da dann die Wirkung etwaiger Molekularkräfte verschwindet und somit jedes Teilchen



sich vollständig unabhängig von den übrigen bewegt. Für diesen Fall lassen sich mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, insbesondere durch Anwendung der sogen. Bernoulli'schen Regel verhältnismässig einfache Formeln ableiten, für deren Beweis ich auf meine frühere Arbeit oder die neueren Publikationen von R. Lorenz und W. Eitel verweisen kann.

Ist nämlich ν die Anzahl von Teilchen, welche bei normaler, gleichförmiger Verteilung auf das betrachtete Volum entfallen würde, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass zufälligerweise sich n Teilchen darin aufhalten: $W(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^n}{1.2.3\ldots n}$

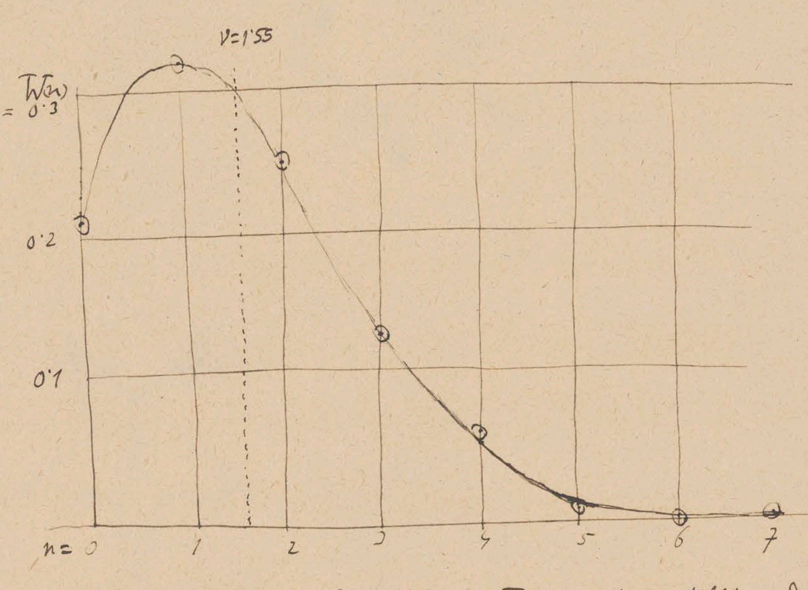
Auf die Gestalt des betreffenden Volumteiles kommt es dabei gar nicht an.

Also sind die Wahrscheinlichkeiten, dass gar kein Teilchen, ein, zwei, drei Teilchen sich in dem betreffenden Volum befinden, gleich: *)

n	0	1	2	3	4
$W(n)$	$e^{-\nu}$	$\frac{e^{-\nu}\nu}{1}$	$\frac{e^{-\nu}\nu^2}{1.2}$	$\frac{e^{-\nu}\nu^3}{1.2.3}$	$\frac{e^{-\nu}\nu^4}{1.2.3.4}$

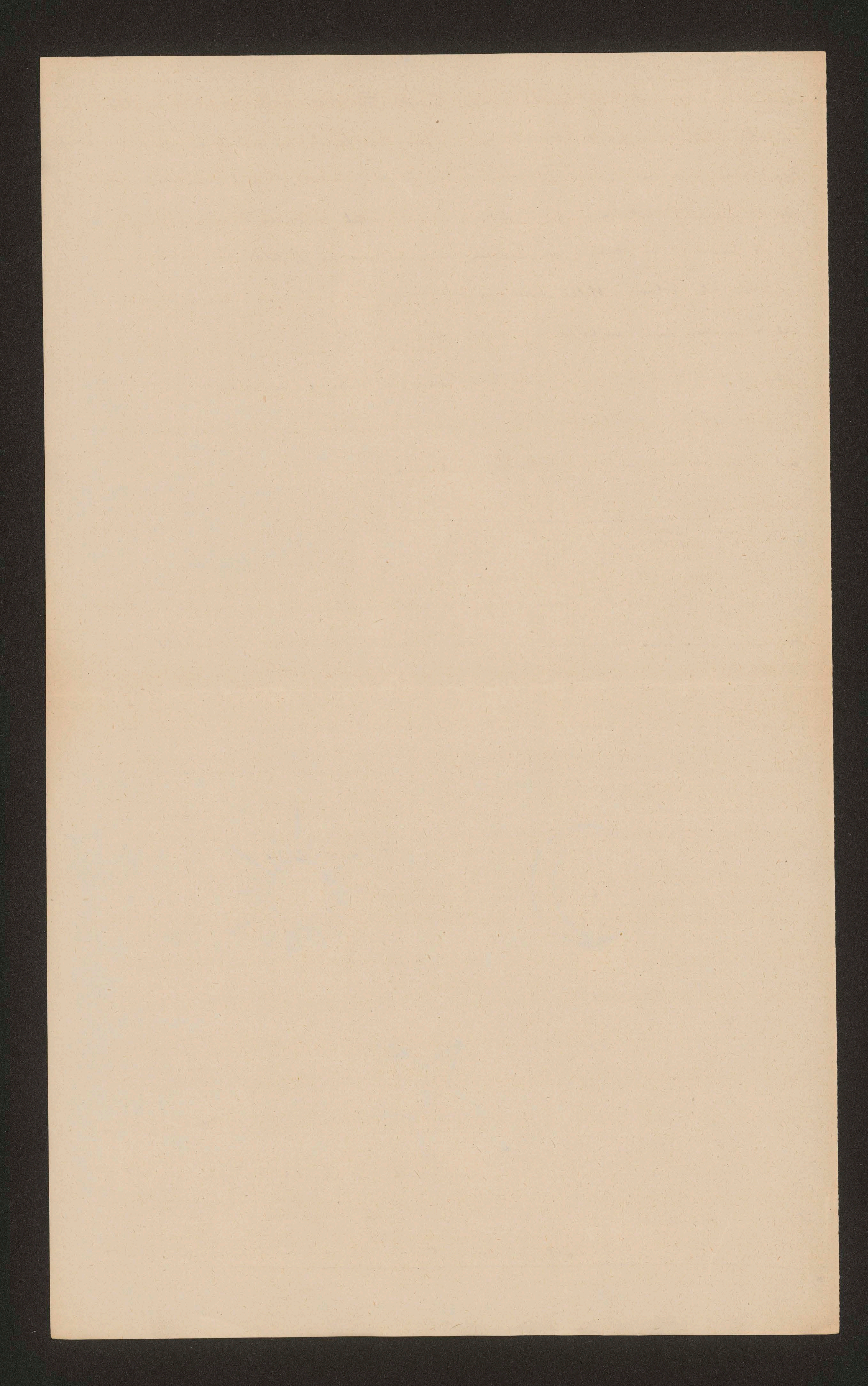
Diese Werte sollten, der Theorie zufolge, die relative Häufigkeit der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich grosse Volumteile der Emulsion betrachtet, oder auch wenn man denselben Volumteil während längerer Zeit zu wiederholten Malen beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat. Um dies mit jener Zahlenreihe zu vergleichen, zählen wir, wie oft darin die Zahlen 0, 1, 2, 3 .. vorkommen, berechnen daraus den betreffenden Prozentsatz, also die empirische Wahrscheinlichkeit W_{emp} und vergleichen diese Werte mit den aus obigen Formeln für $\nu = 1{\cdot}55$ berechneten Grössen W_{ber}:

n	N	W_{emp}	W_{ber}
0	112	0·216	0·212
1	168	0·324	0·328
2	130	0·251	0·253
3	69	0·133	0·130
4	32	0·062	0·050
5	5	0·010	0·016
6	1	0·002	0·004
7	1	0·002	0·001
	518	1·000	



Die Übereinstimmung, welche auch graphisch durch die nebenstehende Figur dargestellt wird, ist wohl sehr befriedigend. Dabei sind die betreffenden Punkte behufs besserer Übersicht durch eine Curve verbunden worden, obwohl es sich eigentlich um discontinuierliche Werte handelt

*)



und eine (continuierliche) Curve mathematisch keinen Sinn hat; ein solches Bild gibt uns nämlich eine anschaulichere Vorstellung davon, wie sehr die Verteilung von völliger Gleichförmigkeit (welcher der Wert $\nu = 1{\cdot}55$ entsprechen würde) abweicht. Falls die normale Anzahl ν der Teilchen eine grosse wäre, würde diese Curve übrigens genau den Charakter der bekannten Laplace-Gauss'ischen Fehlerkurve besitzen.

Anstatt dessen kann man die Ungleichförmigkeit der Verteilung auch durch Angabe einer einzigen Grösse charakterisieren, nämlich der sogenannten „mittleren Schwankung". Ähnlich wie in der Gauss'ischen Fehlertheorie die Präzision einer Messungsreihe durch die Grösse des durchschnittlichen Fehlerquadrates charakterisiert wird, ebenso kann man als Mass der Ungleichförmigkeit der Verteilung unserer Emulsionsteilchen das durchschnittliche Quadrat der Konzentrations-Schwankung annehmen:

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2}$$

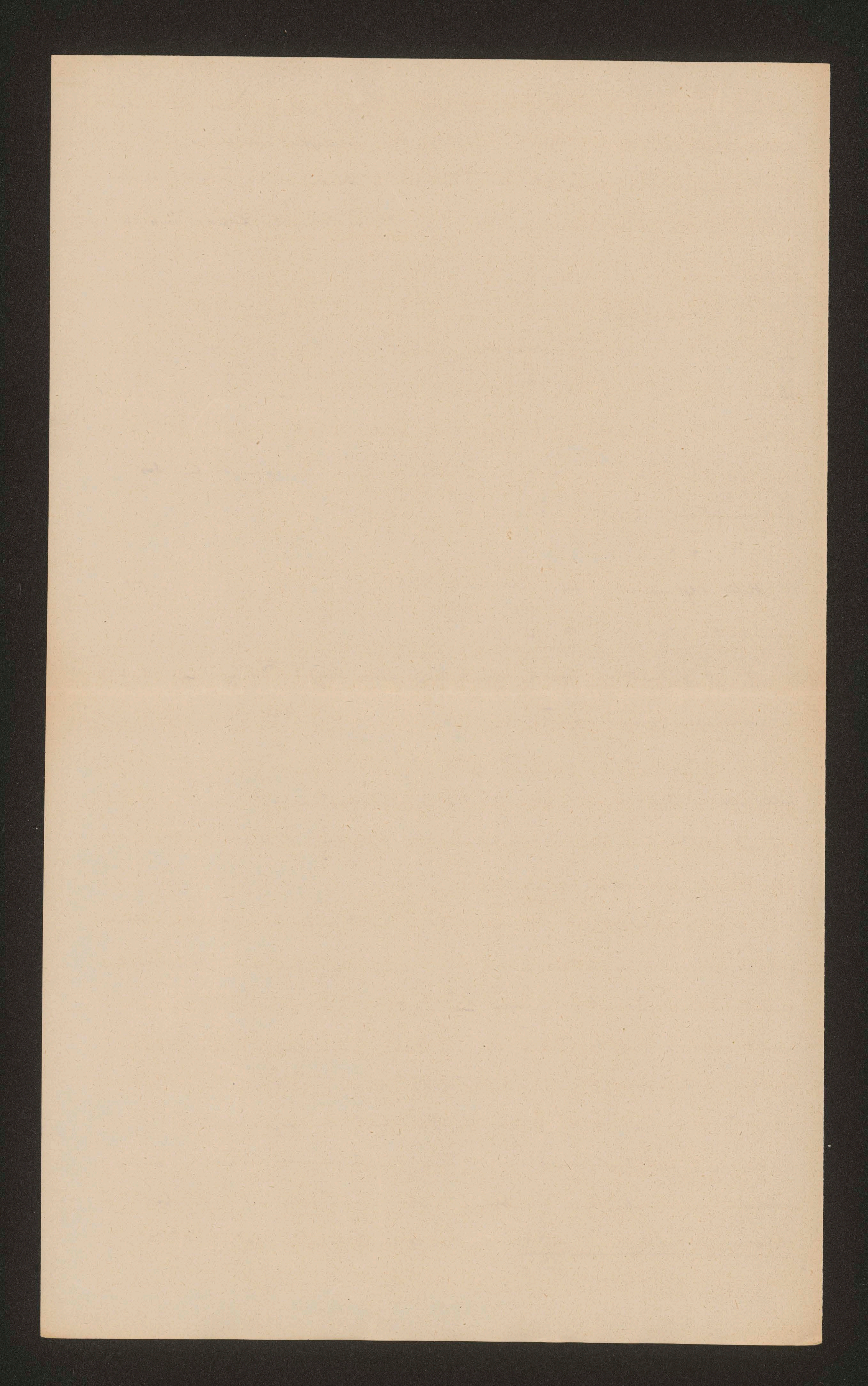
Hiefür folgt nun aus obigen Wahrscheinlichkeitsformeln ein sehr einfaches Resultat, man erhält nämlich: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$

Also ist die mittlere Konzentrations-Schwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ nur abhängig von der normalen Anzahl von Teilchen, welche auf das betrachtete Volum entfallen, und zwar ist sie der Wurzel aus derselben umgekehrt proportional. Wenn man nun die betreffenden Mittelwerte aus jener Zahlenreihe ausrechnet, erhält man $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0{\cdot}798$ während die theoretische Formel verlangen würde: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{1{\cdot}55}} = 0{\cdot}803$. Somit haben wir auch hier eine sehr schöne Übereinstimmung.

Das ist gewiss befriedigend, dass unsere theoretischen Formeln bestätigt werden, aber wenn sich daraus sonst keine weiteren Schlüsse ziehen liessen, wäre die Sache nicht so wichtig. Erhöhtes Interesse gewinnt aber die statistische Methode dadurch, dass sie Aufschluss bietet über das grundlegende Problem*) der Emulsions- und Kolloid-Physik: über die zwischen den Emulsionsteilchen wirkenden Kräfte und die damit zusammenhängenden Gesetze des osmotischen Druckes, der durch die Emulsionsteilchen ausgeübt wird.

Um das zu verstehen, braucht man sich nur vorzustellen, dass die Teilchen starke abstossende Kräfte aufeinander ausüben, etwa wie wenn ein jedes mit einem elastischen Polster umgeben wäre. Dann wird die Annäherung der Teilchen auf kleine Distanzen

*)



erschwert und die Anordnung derselben muss offenbar gleichförmiger werden:

Würden dagegen anziehende Kräfte zwischen den Teilchen bestehen, so müsste im Gegenteil die Tendenz zur Agglomeration, zur Schwarmbildung vermehrt werden:

Man könnte somit aus dem blossen Anblick einer Momentphotographie der Emulsion schon die Art der Wechselwirkung der Teilchen erschliessen. Nun ist andererseits die Art der Teilchenkräfte massgebend für die Zustandsgleichung der Emulsion, das heisst für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Temperatur und Konzentration. So besteht also ein enger innerer Zusammenhang zwischen der räumlichen Verteilung der Teilchen und der Art des durch dieselben ausgeübten osmotischen Druckes.

Um die Sache quantitativ untersuchen zu können, müssen unsere Verteilungsformeln der allgemeinen Voraussetzung angepasst werden, dass die Emulsionsteilchen auf einander gewisse innere Kräfte ausüben. Ohne in Einzelheiten der Rechnung einzugehen, welche sich auf das bekannte e^{-hX} Gesetz Boltzmann's aus der statistischen Mechanik stützt, möge nur das schliessliche Endresultat angeführt werden.

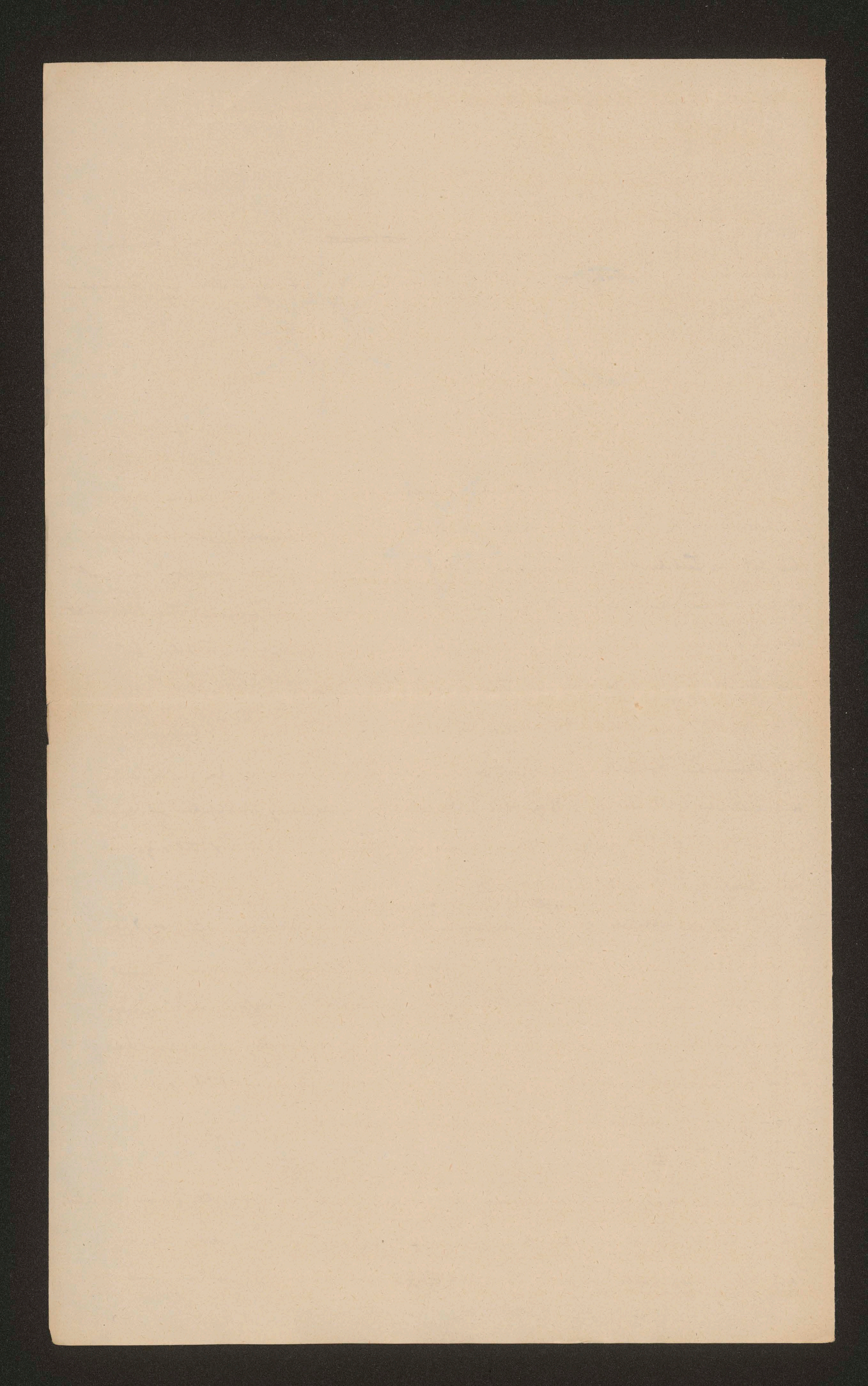
Es zeigt sich, dass die Teilchenzahlen (gleicher Volumina) im Allgemeinen analog verteilt sind, wie zufällige Fehler um einen Mittelwert und die Grösse der mittleren Schwankung δ^2 hängt unmittelbar zusammen mit der „osmotischen Kompressibilität" der betreffenden Emulsion.

Ist nämlich die Grösse des osmotischen Druckes (p) in ihrer Abhängigkeit vom spezifischen Volum (v) der Emulsion gegeben: $p = f.(v)$, so nennen wir den Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$, und da soll dann die Beziehung bestehen:

$$\delta^2 = \frac{H\theta}{N}\frac{\beta}{V}$$

wo N die Loschmidt'sche Zahl, H die allgemeine Gaskonstante und V das beobachtete Volumen bedeutet.

Unsere frühere Formel ist natürlich ein Spezialfall der letzteren, denn nehmen wir das Vant' Hoff–Boyle–Charles'sche Gesetz an, welches für genügend verdünnte Emulsionen



gelten muss, so hat man in der jetzigen Bezeichnungsweise:

$$\beta = \frac{1}{p} = \frac{V}{\nu}\,\frac{N}{H\theta}$$

was sofort das frühere Resultat ergibt: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$.

Ist dagegen beispielsweise die Kompressibilität geringer, wie dies bei Anwesenheit von Abstossungskräften der Fall sein muss, so verringert sich die Schwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}}$ und die Verteilung wird gleichmässiger. Überwiegen Anziehungskräfte, wie das für Gasmoleküle in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, so dass die Kompressibilität vergrössert ist, so wird die Inhomogenität der Substanz sehr begünstigt, was sich in den bekannten „kritischen Opaleszenzerscheinungen zu erkennen gibt.

Während nun gemäss Svedberg und Iljins Messungen für verdünnte Emulsionen die Formel ( ) ganz genau gilt, haben Svedberg und Westgren eine erhebliche Verminderung der Konzentrationsschwankungen (bei konzentrierten Emulsionen) beobachtet und daraus haben sie geschlossen, dass der osmotische Druck derselben bedeutende Abweichungen vom Vant'Hoff-Boyle'schen Gesetz, undzwar im Sinne einer Verminderung der Kompressibilität aufweist.

So wurden beispielsweise bei einer Gummigutt-Emulsion (Teilchendurchmesser 0·4 μ, Teilchenzahl 1·07 pro 1000 μ^3) folgende Beobachtungen gemacht:

n	N	W_{emp}	W ber Boyle
0	163	0·289	0·322
1	222	0·394	0·365
2	128	0·227	0·206
3	41	0·073	0·078
4	9	0·016	0·022

$\nu = 1·132$

$\overline{\delta^2}_{emp} = 0·729$

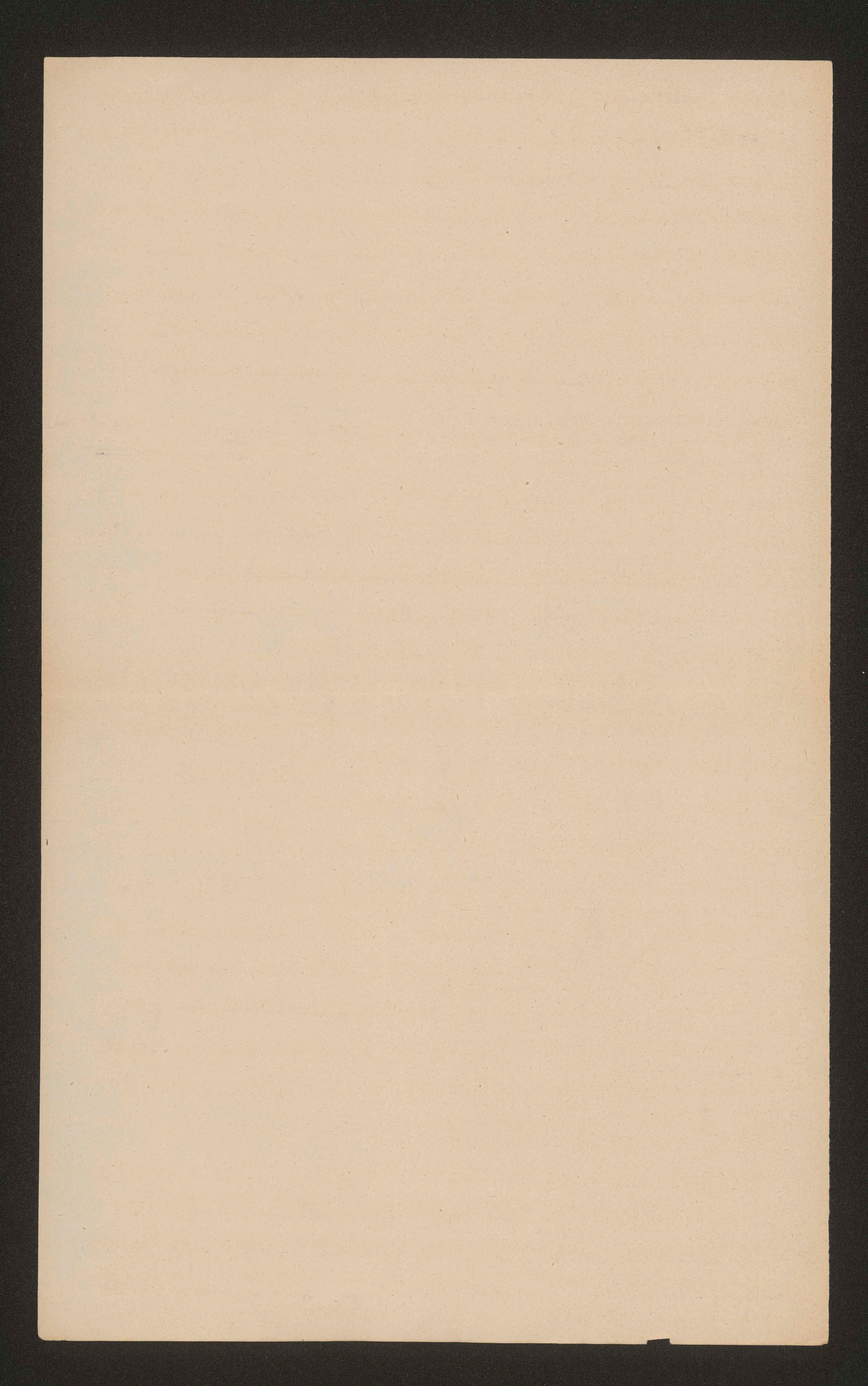
$\overline{\delta^2}_{Boyle} = 0·883$

$\frac{\beta}{\beta_0} = 0·825$

Aus diesen folgt, dass die Kompressibilität im Verhältnis $\frac{0·729}{0·883} = 0·825$ kleiner sein müsste als bei Geltung des Boyle'schen Gesetzes.

Das ist ja von vornherein wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei Berührung oder Annäherung einander abstossen, denn sonst wäre die bekannte Stabilität der Emulsionen schwer zu erklären, aber eigentümlich, — vielleicht darf man sogar sagen: wenig glaubhaft — erscheint es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze schon bei so grossen Verdünnungen auftreten sollten, wo die Volumkonzentration etwa 0·000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihr Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Bevor wir jedoch auf dieselben zu sprechen kommen, möchte ich noch eine andere Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche einen zweiten, ebenfalls ausserordentlich einfachen Weg zur Erforschung der Gesetze des osmotischen Druckes eröffnet. Dieselbe beruht auf der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichtes, d. i. der Teilchenverteilung, welche sich in einer



vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft mit der Zeit von selbst herstellt.

Denn bekanntlich bleiben die Emulsionsteilchen bei der Sedimentation nicht wirklich am Boden liegen, sondern sie bilden nach Art der Erd-Atmosphäre eine Schichte von nach oben zu allmählig abnehmender Dichte. Man misst da den osmotischen Druck gewissermassen durch Vergleich mit der Schwerkraft. Bezeichnen wir nämlich mit ω das scheinbare Gewicht eines Teilchens, also $\omega = \frac{4}{3} a^3 \pi (\rho - \rho') g$, und mit n_x die Anzahl Teilchen pro Volumeinheit in einer gewissen Höhe x, so hält der osmotische Druck in jedem Querschnitte p_x das Gleichgewicht dem scheinbaren Gewicht sämmtlicher übergelagerter Teilchen, wächst also proportional mit der Gesammt-Anzahl derselben, von oben her gerechnet:

$$p_x = \omega \sum n_x$$

Der blosse Anblick einer derartigen Momentphotographie einer vertikalen Flüssigkeitssäule lässt also die Zunahme des osmotischen Druckes von oben nach unten durch Abzählung der Teilchen quantitativ ganz genau verfolgen, und man kann sich p als Function der Höhe x graphisch darstellen.

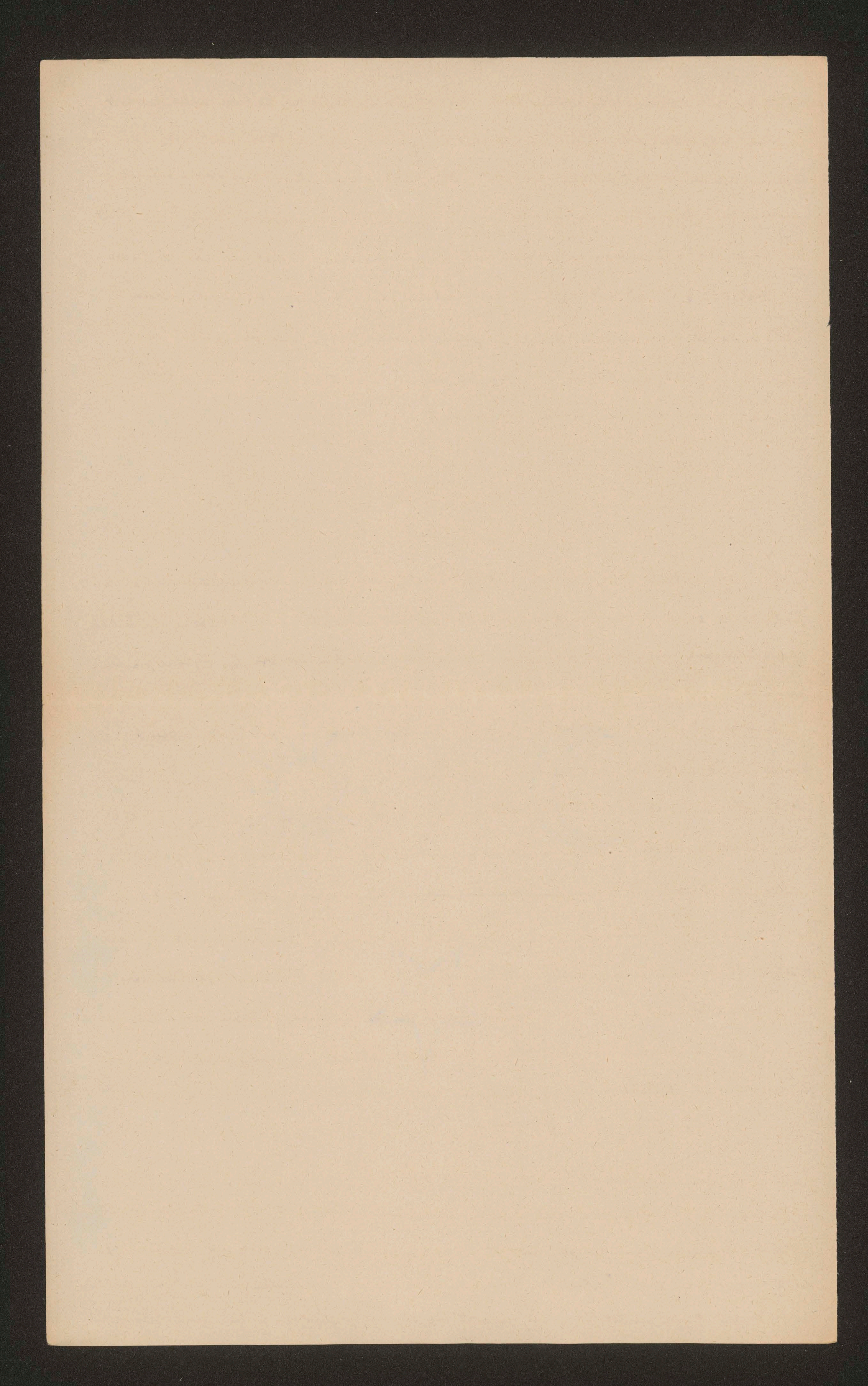
Andererseits aber ist der osmotische Druck Function der in der betreffenden Höhe x herrschenden Konzentration, das heisst der Teilchenzahl n_x pro Volum Einheit, welche sich dem Bilde entnehmen lässt. So erhält man also zusammengehörige Werte von p_x und n_x, das heisst, man erhält direkt die empirischen Daten zur Ableitung der Zustandsgleichung $p = f(n)$.

Für genügend grosse Verdünnung, ~~im oberen Teil der~~ in den oberen Schichten, muss natürlich das Vant'Hoff-Boyle'sche Gesetz gelten, wonach der Druck proportional ist der Teilchenzahl n. Dann stellt sich die bekannte exponentielle Verteilung her, welche für die Dichte der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle der wirklichen Schwere g die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des flüssigen Mediums) tritt:

$$p = p_0 e^{-\frac{gx}{R\theta}\left(1-\frac{\rho'}{\rho}\right)} = p_0 e^{-\frac{Nm}{H\theta}\left(1-\frac{\rho'}{\rho}\right)x}$$

[wobei m die wirkliche Masse der Emulsionsteilchen bedeutet].

Bekanntlich hat Perrin die Existenz dieser exponentiellen Verteilung in verdünnten Emulsionen mit grosser Genauigkeit nachgewiesen und hat daran eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl N geknüpft. Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur quantitativ, indem daselbst auf 5500 m. Höhendifferenz eine Verminderung der



Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier ein Höhen-Unterschied von 30μ einer Halbierung der Konzentration entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen 5500 m : 30μ bezeichnet das Verhältnis zwischen dem scheinbaren Gewicht jenes Gummigutt Körnchens und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man auf diese Weise absolute Molekulargewichte und die Loschmidt'sche Zahl berechnen kann.

Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Perrin'schen Arbeiten beschäftigen, umsomehr da die Kenntniss derselben durch Perrin's Schriften bereits genügend popularisiert ist, sondern uns interessiert diese Methode jetzt vor Allem als Mittel, um die Exactheit der Van't Hoff-Boyle'schen Zustandgleichung zu kontrollieren. Jede Abweichung von der letzteren muss sich durch eine entsprechende Abweichung von der exponentiellen ~~Verlauf~~ Verteilung zu erkennen geben.

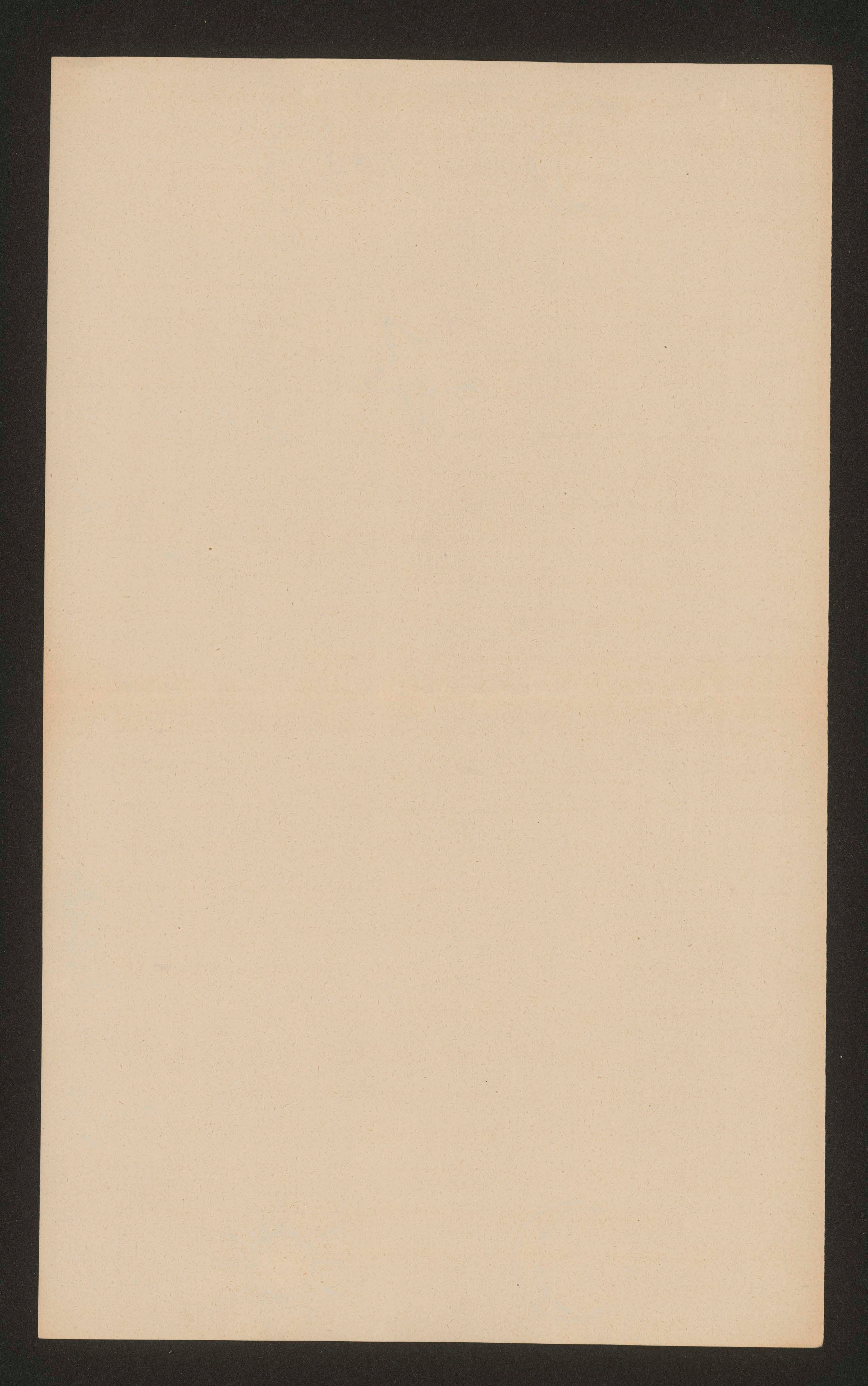
Daher hat Westgren vor einem Jahre die Perrin'schen Messungen bei grösseren Konzentrationen der Emulsion wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Svedbergs bereits sehr erhebliche Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz bestehen sollten. Das Resultat war jedoch durchaus negativ: die Teilchen Verteilung erwies sich sehr annähernd exponentiell. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsionsstatistischen Methoden, welcher ein peinliches Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich mit horizontal gestellten Mikroskop eine photographische Moment-Aufnahme einer ~~sed~~ sedimentierten Emulsions-Schicht herstellt, so kann man an dem Bilde beide statistischen Zählungen vornehmen. Einerseits kann man also die Zustandgleichung kontrollieren, indem man die Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung bestimmt, andererseits indem man für die einzelnen Volumteile innerhalb jeder Horizontal-Schicht die Schwankungen um den Mittelwert der betreffenden Teilchenzahl bestimmt und auf das experimentelle δ^2 die Formel ( ) anwendet. Glücklicherweise bin ich ~~[illegible]~~ noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Mühe enthoben worden, indem Perrin und Constantin eine gerade in dieser Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.

Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich vor Allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrationsschwankungen wie auch die der Sedimentations-Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Kompressibilität erheblich geringer ist als dem Boyle'schen Gesetz entspricht.

---

*)



Als Beispiel gibt Costantin einige Zahlen-Werte an für den Betrag der durchschnittlichen Schwankung δ an, und zwar einerseits die unter Zugrundelegung des Boyle'schen Gesetzes — also der Formel ( ) — berechneten Zahlen, andererseits die Werte welche aus meiner Formel ( ) folgen, unter Zugrundelegung der Kompressibilität, welche aus der Sedimentationsverteilung ermittelt wurde, endlich die experimentell ermittelte Schwankung:

Gummigutt-Emulsion

Konz. in Proz.	Schwankung δ nach Boyle ( )	nach ( )	exper.
4 %	0·140	0·101	0·110
4·94	0·126	0·087	0·087
5·9	0·116	0·078	0·081
6·75	0·108	0·070	0·068

Die Übereinstimmung der beiden letzten Reihen ist ganz genügend, während von Gültigkeit der Formel ( ) keine Rede sein kann.

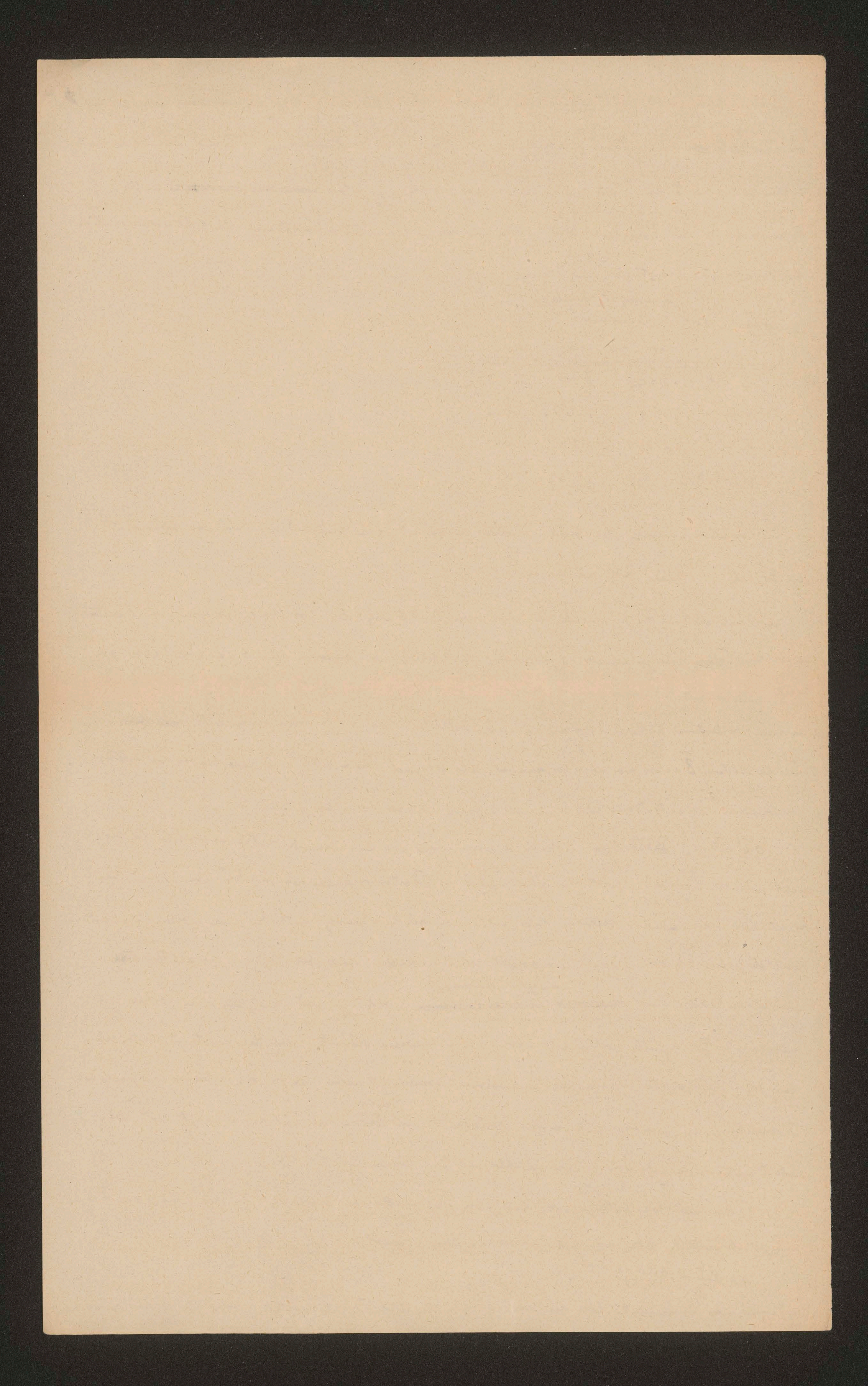
Auf den ersten Blick scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgren'schen Resultate zu bilden. Bei genauerer Vergleichung der betreffenden Angaben findet man aber, dass nach Perrin-Costantin die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz erst bei Konzentrationen von einer ganz anderen, bedeutend höheren Grössenordnung auftreten (cca 0·01 Volum-Konzentr., Teilchen Abstand 3 mal so gross als Durchmesser) als bei jenen Beobachtern und dass die von den letzteren verwendeten Konzentrationen sich sämmtlich ganz normal verhalten sollten.

Costantins Zählungen sind wohl aus dem Grunde vertrauenswerter, da sie nicht subjektiv sondern objektiv an photographischen Platten vorgenommen wurden. Auch wird ihre Richtigkeit eben dadurch bewiesen, dass bei ihnen beide Messungsmethoden ganz übereinstimmende Resultate geliefert haben. Man muss somit wohl schliessen, dass bei den auf konzentrierten Emulsionen bezüglichen Schwankungsmessungen Svedbergs und Westgrens eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe. Möglicherweise könnte dabei der Umstand mitspielen, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ja bei ultramikroskopischer Beobachtung die Sichtbarkeit von der Helligkeit und von der Grösse der Teilchen abhängt und hier leicht systematische subjektive Zählungsfehler entstehen können.

Perrin und Costantin finden, dass ihre Beobachtungen durch die Van der Waals'sche Formel ganz gut dargestellt werden wenn man sie in der Form schreibt:

$$p = \frac{R\theta}{v} + \frac{bR\theta - a}{v^2}$$

und wenn man annimmt, dass die Grösse a einen negativen Wert besitzt (wobei für b das vierfache



Teilchenvolum angenommen wird). Mit anderen Worten: anstatt der Anziehungskräfte, welche bei Gasen und Flüssigkeiten einen „inneren Druck" erzeugen, muss man bei Emulsionen abstossende Kräfte annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen entgegenwirken und bei grösserer Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Perrin meint, dass diese Kräfte mit der Existenz der elektrischen Doppelschichte an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen, was wohl vielleicht richtig sein mag.

Jedenfalls glaube ich, dass die Emulsionsstatistik uns endlich einmal einen Weg gewiesen hat, um einem Hauptproblem der Kolloidchemie näher an den Leib zu rücken, nämlich um jenen räthselhaften Kräften nachzuspüren, von welchen die Stabilitäts- und Koagulations-Erscheinungen der Emulsionen und Kolloide abhängen. Gibt es derartige Kräfte, so müssen sie sich im Gesetz des osmotischen Druckes als Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz äussern. Hier aber haben wir zwei von einander unabhängige Methoden, um indirekte Messungen beliebig kleiner osmotischer Drucke mit Präzision auszuführen. Um eine Vorstellung von der fabelhaften Empfindlichkeit dieser Methoden zu geben, sei nur angeführt, dass der osmotische Druck in den Gummigutt-Emulsionen Perrins von grösster Konzentration nur $5 \cdot 10^{-8}$ Atm., in Svedberg's verdünntesten Emulsionen, wie jene von der die gewisse Zahlenreihe herstammt, dagegen nur $3 \cdot 10^{-11}$ Atm. betragen hat, Grössen die sich direkter Messung natürlich vollkommen entziehen.

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei Verwendung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste Ungleichförmigkeit der Grösse der Emulsionsteilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung und von dem Boyle'schen Gesetze vortäuschen muss, indem die schwereren Teilchen sich in den unteren Schichten ansammeln werden.

Die Schwankungsmethode ist dagegen prinzipiell sowohl für homogene wie inhomogene Emulsionen verwendbar. Und zwar genügt – theoretisch – eine einzige Momentaufnahme eines hinreichend grossen und verdünnten Emulsionsvolums, um die Zustandsgleichung im Bereich aller Konzentrationen, bis zu den stärksten, zu definieren.

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsions-Statistik übergehen, mit dem ich mich in der letzten Zeit beschäftigt habe. Kehren wir zu der für eine spezielle verdünnte Emulsion von Svedberg angegebene Zahlenreihe zurück. Wir sahen schon, dass sie trotz scheinbarer Regellosigkeit doch einem genau definierten Gesetze gehorcht, indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel ( ) gegeben ist und die Grösse der mittleren Schwankung

mit dem Betrag der normalen Teilchenzahl ν zusammenhängt.

Nun aber fragen wir noch der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz Verschiedenes, denn da kommt der Begriff der Zeit als neues Moment hinzu. Es könnte ja in jener Reihe beispielsweise jede Zahl verdoppelt werden:

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22 44 11 22 u.s.w.

Dann wären die Häufigkeiten derselben und der Betrag der mittleren Schwankung (um den Normalwert) unverändert, aber die Veränderlichkeit der Teilchenzahl pro Zeiteinheit wäre gerade nur halb so gross. Von welchen Umständen hängt nun diese Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmässig definieren?

Was vor Allem die zweite Frage anbelangt, so ist es sehr naheliegend, als Mass der Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinanderfolgenden Zahlen einzuführen, also $\frac{(1)^2+(1)^2+(2)^2+(0)^2+(0)^2+(2)^2+(0)^2+(2)^2+\dots}{N}$, welches ich kurz als „Veränderlichkeitsquadrat" Δ^2 bezeichnen will.

Betreffs der Primär-Ursache, welche die Veränderlichkeit bedingt, ist vor Allem klar, dass dies die Brown'sche Molekularbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Herumwimmeln der Teilchen. Es ist also von vornherein klar, dass die Veränderlichkeit viel geringer sein wird, wenn man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker oder Glycerin ~~vermehrt~~ erhöht und dadurch die Brown'sche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg auch solche Versuche angestellt und hat constatiert, dass die Grösse der Schwankungen unverändert blieb, aber die Raschheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine ~~[illegible]~~ derartige Zahlenreihe explicite an.

Ebenso lässt sich ~~[illegible]~~ voraussehen, dass die Gestalt und Grösse des beobachteten Volumteiles von Einfluss sein werden, vor Allem aber auch die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den ~~[illegible]~~ successiven Beobachtungen verstreichen.

Was nun die quantitative Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ~~[illegible]~~ langweilen. Nur soviel sei erwähnt, dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Molekularbewegung:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi; \qquad \overline{\xi^2} = 2Dt;$$

wobei zur Abkürzung $D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ ein Koeffizient D eingeführt wird, dessen Bedeutung als Diffusionscoeff. ist.

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einziges, anfangs irgendwo in dem betrachteten Volum befindliches Teilchen ~~in der~~ während des gegebenen Zeitintervalles aus demselben entfernt.

Der betreffende Wahrscheinlichkeits-Koeffizient, welchen wir P nennen wollen, hängt mit der Intensität der Brown'schen Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsionsschichte h und dem Zeitintervall t mittels der Formel zusammen:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\beta} e^{-y^2}dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1-e^{-\beta^2}\right]$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist: $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Austritt einer gewissen Anzahl Teilchen ist, unter Voraussetzung, dass im vorhergehenden Zeitintervall n Teilchen in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes neuer Teilchen von Aussen her, und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich die Formeln welche angeben mit welcher Wahrscheinlichkeit man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$$

oder auch eine Verminderung um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m}P^m\frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$$

zu erwarten hat. (Dabei bedeutet ν wie früher, die normalmässig auf das betreffende Volum entfallende Teilchenzahl).

Es sind das recht komplizierte Summenausdrücke, welche für grosse Teilchenzahlen n eine ganze Menge Glieder enthalten und sich leider nicht weiter vereinfachen lassen.

Merkwürdigerweise erhält man aber aus denselben für die mittlere Veränderlichkeit Δ ein sehr einfaches Resultat, nämlich:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P$$

Ein Skeptiker könnte meinen, nach einer so komplizierten Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeit ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung unterlaufen ist. Anstatt dessen aber lässt sich eine Kontrolle durch Vergleichung mit der Svedberg'schen Zahlenreihe ausführen. Ich habe dieselbe in 517 Doubletten aufgelöst: 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13 usw. und habe so die Häufigkeit der verschiedenen „Ambo"-Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln, mit Zugrundelegung des empirischen Wertes für $\overline{\Delta^2}$, nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte. Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende Zusammenstellung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl nebst dem (eingeklammerten) theoretischen Werte angeführt ist. Dabei bezeichnet die Horizontalreihe die erste Ziffer, die

Vertikalreihe die zweite Ziffer der betreffenden Ambo-Kombination:

Häufigkeit der Ambo-Kombinationen

Erste Zahl	Zweite Zahl 0	1	2	3	4	5	6	7
0	45 (36)	35 (40)	19 (22)	7 (9)	5 (2)	0 (0)		beob / ber
1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (1)		1 beob / ber
2	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (1·3)	1	
3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (1·2)		
4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (4)	2 (0·7)		
5	0 (0·3)	1 (1)	2 (1·3)	2 (1·2)	0 (0·7)	0 (0·3)		

Angesichts des Umstands, dass es sich da um Wahrscheinlichkeitsgrössen handelt, welche bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler stark entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des experimentellen und des theoretischen Bildes für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der „Veränderlichkeit" $\overline{\Delta^2} = 2\nu P = 2·27$ stimmt der Grössenordnung nach mit jenem welchen die Formel ( ) ergibt: $\overline{\Delta^2} = 2·71$, eine bessere Übereinstimmung ist in Anbetracht des Umstands, dass die zur Berechnung dienenden Grössen (Teilchendurchmesser und Schichtdicke) nur annähernd bekannt sind,*) gar nicht zu erwarten.

Auf Grund der theoretischen Formeln ( ) wird man übrigens derlei Beobachtungen besser umgekehrt dazu benützen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit $\overline{\Delta^2}$ den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten P und hieraus den Koeffizienten D zu ermitteln, welcher für die Intensität der Brown'schen Bewegung massgebend ist. Ich glaube, dass diese indirekte Methode zum Studium der Brown'schen Molekularbewegung manche Vorteile besitzt vor der direkten Beobachtung der umherwimmelnden Teilchen.

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen ausführte, war ich nicht wenig überrascht und erfreut, zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe soviel Weisheit steckt. Auf den ersten Blick würde wohl niemand vermuten, dass sowohl die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen wie auch deren Anordnung, von der die zeitliche Veränderlichkeit abhängt, von so schönen quantitativen Gesetzmässigkeiten beherrscht wird.

Aber was mir daran am Interessantesten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche den Gegensatz zwischen klassischer, dogmatischer Thermodynamik und der Molekularkinetik illustrieren. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man den Übergang zwischen mikroskopischen ~~[illegible]~~ reversibeln Molekularerscheinungen und makroskopischen, irreversibeln Phänomenen sowohl experimentell wie theoretisch ganz exact im Detail verfolgen kann.

Diese Emulsionsvorgänge sind nämlich ein kolossal vergrössertes Bild dessen, was man sonst einen Diffusionsvorgang nennt. Es diffundiren die im beobachteten Volum befindlichen Teilchen und die äusseren Teilchen durcheinander, gerade so als ob man ~~die Diffusion~~ die allmähliche Vermischung einer Schichte einer Salzlösung ~~[illegible]~~ mit der übrigen Flüssigkeit beobachten würde. Es kommt nur auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungeordnete Brown'sche Bewegung erscheint.

Ist in unserem Beispiele die Anfangszahl ~~[illegible]~~ eine 0 oder 1, so lehrt uns jene Tabelle, dass hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass ~~darauf wieder eine~~ die darauffolgende Zahl wieder eine 5 (oder eine noch grössere Zahl) sein wird; ~~[illegible]~~ dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine Verminderung der Teilchenzahl auf 2 oder 3 erfolgt.

Wäre der Anfangswert ~~[illegible]~~ noch mehr vom Mittelwert ν verschieden, würde er z.B. 17 betragen, so würde mit noch weit grösserer Sicherheit eine Abnahme zu erwarten sein — ebenso wie sich der Salzgehalt einer stark konzentrierten Schichte durch Diffusion mit der schwächer konzentrierten Umgebung ausgleicht. Dieser Vergleich stimmt in Wirklichkeit ganz exact, denn mit Hilfe unserer Formeln kann man leicht berechnen, dass die durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl: $\Delta = (n-\nu) P$
beträgt, was genau dem Betrage entspricht wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie ~~[illegible]~~ für einen solchen Fall liefern würde, unter Annahme, dass wir es mit einem continuierlichen Medium zu tun haben, welches den Diffusionskoeffizienten D besitzt.

Man kann den Koeffizienten D, welcher in der Formel für die Brown'sche Bewegung vorkommt, geradezu als „Diffusionskoeffizienten der Emulsion" (gegenüber Wasser) bezeichnen, denn er charakterisiert die Geschwindigkeit der Ausbreitung einer Emulsion in dem umgebenden Medium. (Directe Versuche sind übrigens diesbezüglich gerade unlängst von Westgren mittels einer recht interessanten Methode ausgeführt worden, deren Besprechung ich aber jetzt wohl unterlassen muss.) Der Mechanismus der Diffusion einer Salzlösung ist ganz identisch und der ganze Unterschied besteht nur darin, dass die Brown'schen Bewegungen der Salzmoleküle infolge deren

kleiner Dimensionen viel rascher sind.

Nun erinnern wir uns aber des erbitterten Kampfes, welchen noch vor 20 Jahren Physiker, Philosophen und Chemiker gegen die kinetische Theorie geführt haben und erinnern wir uns der zwei wichtigsten Einwände, welche gegen dieselbe erhoben wurden. <u>Loschmidt</u> bemerkte schon im J. 1876, dass sämmtliche konservativen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen Molekulargeschwindigkeiten in einem gegebenen Moment das entgegengesetzte Zeichen erteilte, so müssten alle molekularen Natur-Vorgänge rückwärts verlaufen — entgegen dem Gesetze vom einseitigen Wachsen der Entropie. Von vornherein scheinen aber Plus und Minuszeichen gleich berechtigt zu sein, also sollten sämmtliche Naturvorgänge umkehrbar sein — sogar Wärmeleitung, Diffusion usw. — und wäre der von der Thermodynamik behauptete einseitige Verlauf ganz unbegreiflich.

An unserem Beispiel überzeugen wir uns tatsächlich leicht, dass die Diffusion der Emulsionsteilchen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wir sehen ja, dass z.B. die Konzentration 5 auf 2 heruntersinkt, aber ebenso häufig wieder von 2 auf 5 ansteigt. Allgemein lässt sich aus unseren Formeln ohneweiters nachweisen, dass die Häufigkeit einer Zahlenfolge (a b) gleich ist der Häufigkeit der umgekehrten Folge (b a), und dasselbe zeigen ja auch die experimentellen Angaben der Tabelle. Abnahme und Wachstum der Konzentration sind im stationären Zustand gleich wahrscheinlich.

Nun aber, warum glauben denn die Physiker immer, dass die Diffusion irreversibel verläuft? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst wieder in Sauerstoff und Stickstoff spaltet? Es müsste ja ein solcher Fall ebenso oft vorkommen, wie die übliche, ausgleichende Vermischung der zwei Gase.

Mit dieser Frage hängt jener Einwand zusammen, welchen seinerzeit (1896) <u>Zermelo</u> gegen die Gastheorie vorgebracht hat und welcher ihn in eine heftige Polemik mit <u>Boltzmann</u> verwickelt hat. Gemäss einem allgemeinen mechanischen Satz von <u>Poincaré</u> sind nämlich die Bewegungen endlicher konservativer mechanischer Systeme immer „quasiperiodisch", so dass der Anfangszustand nach entsprechend langer Zeit wieder mit beliebiger Annäherung wieder erreicht wird.

Diese scheinbaren Widersprüche lösen sich folgendermassen:

Wir können in unserem Falle ganz genau berechnen, wie lange es durchschnittlich dauert, bis die Anfangszahl wiederkehrt. In der <u>Svedberg</u>'schen Zahlenreihe ergeben erfahrungsgemäss

durchschnittlich 4·5 Intervalle zwischen der Wiederkehr der 0; analog beträgt die empirische Wiederkehrzeit für die übrigen Zahlen:

Zahlen	0	1	2	3	4	5
Anzahl d. Intervalle	4·5	3·1	4·0	7·1	16	118

Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer Beobachtungszeit von $\frac{518}{39}$ Minuten entspricht, überhaupt nur je einmal vor. Wie lange müsste man nun durchschnittlich warten, um einmal etw. die Wiederkehr der Zahl 17 beobachten zu können?

Aus meinen Formeln finde ich dass hiefür durchschnittlich ein Zeitraum von

$$N = \frac{1 - \frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}}{\frac{e^{-\nu}\nu^n}{n!}\left[1 - W_{17}(0)\right]}$$

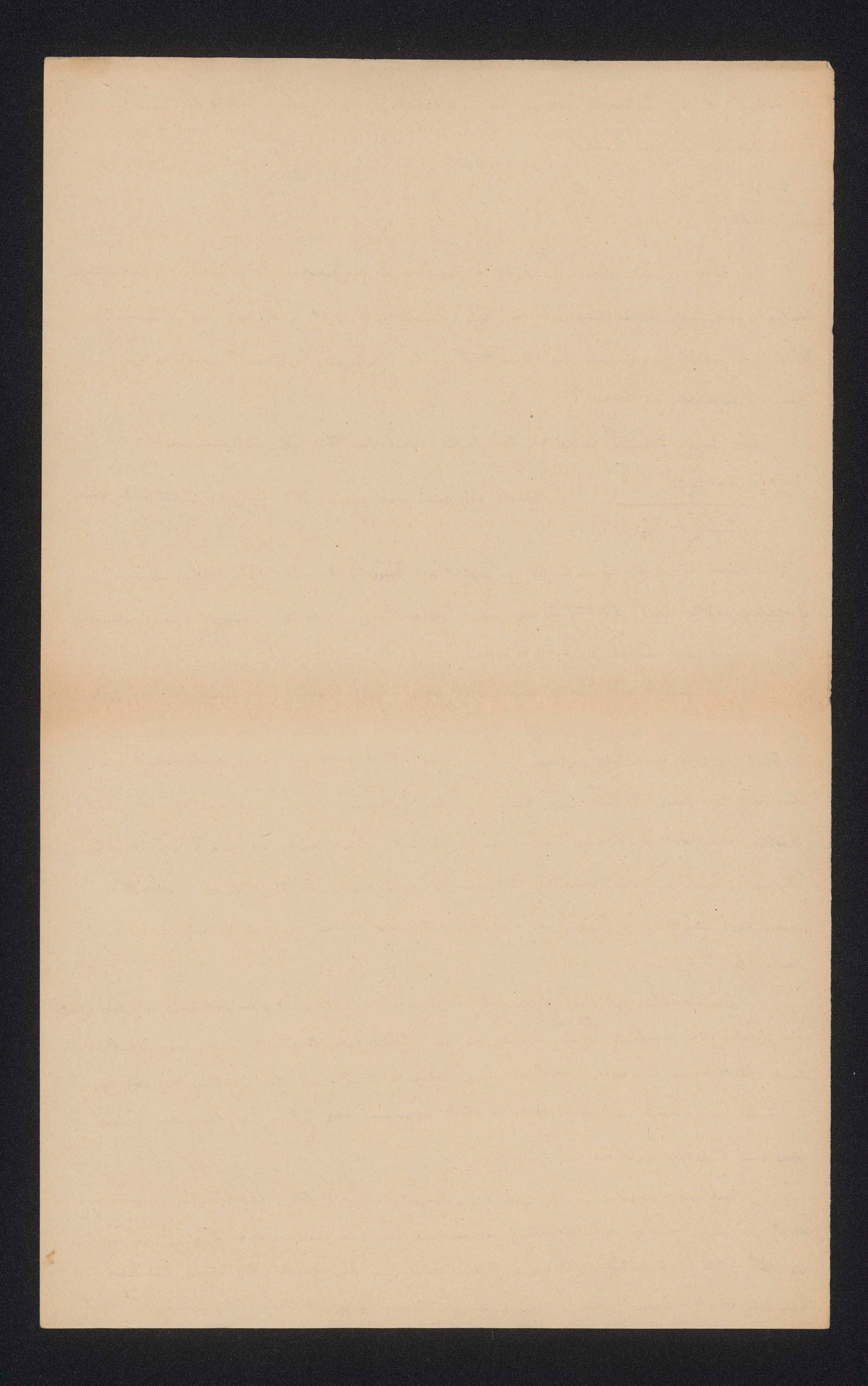
Intervalle nötig sind, was gleich $N = \frac{n!}{e^{-\nu}\nu^n}$ gesetzt werden kann.

Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit 10^{10} Stellen, so dass Svedberg hätte circa 50.000 Jahre seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er gewünscht hätte, einmal eine Teilchenzahl 17 zu sehen!

Das genügt wohl, um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem stark abnormalen Anfangszustand ausgeht, so erfolgt anfangs mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit ein Ausgleich der Konzentration, eine Zunahme der Entropie, entsprechend den wohlbekannten Gesetzen irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch der gerade umgekehrte Vorgang einmal eintreten, aber die Zeitperiode, wann dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie dazukommt eine solche Umkehr der Diffusion zu beobachten.

Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleich wahrscheinlich, aber nur wenn es sich um den stationären Zustand, um ausserordentlich lange Zeiträume handelt. Sonst aber, für kürzere Zeiten, ist der Einfluss des Anfangszustandes massgebend und falls derselbe stark abnormal war, ist in der täglichen Praxis nur eine Entropiezunahme zu erwarten.

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Emulsionsteilchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die $3 . 10^{19}$ Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle eines Kubikcentimeters atmosphärischer Luft handeln würde. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung $\bar{\delta}$ laut



Formel (   ) ein so äusserst enger, dass man in der Praxis in allen Fällen, wo es sich um Konzentrations-Unterschiede von merklich grösserer Ordnung als $\frac{1}{3.10^9}$ handelt, nur die irreversible Diffusion beobachten wird.

Ebenso entstehen in einem im Gleichgewicht befindlichen Gasvolum in jedem Augenblicke automatische Temperaturdifferenzen, es geht tatsächlich Wärme vom kälteren zum wärmeren Körper über und doch scheint im Grossen Alles in Gemässheit der üblichen Wärmeleitungstheorie zu verlaufen.

Wenn man den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in einer der verschiedenen, wohlbekannten, von Clausius, Thomson u. A. stammenden Formen als Satz vom Wachsen der Entropie u.s.w. ausspricht, so muss man sich somit heute damit abfinden, dass derselbe nicht den Rang eines absolut exacten obersten Naturgesetzes einnimmt — wie es die Energetiker haben wollten — sondern dass er eine nur im Grossen und Ganzen, für die menschliche Praxis meist genügend genaue Näherungsregel ist.

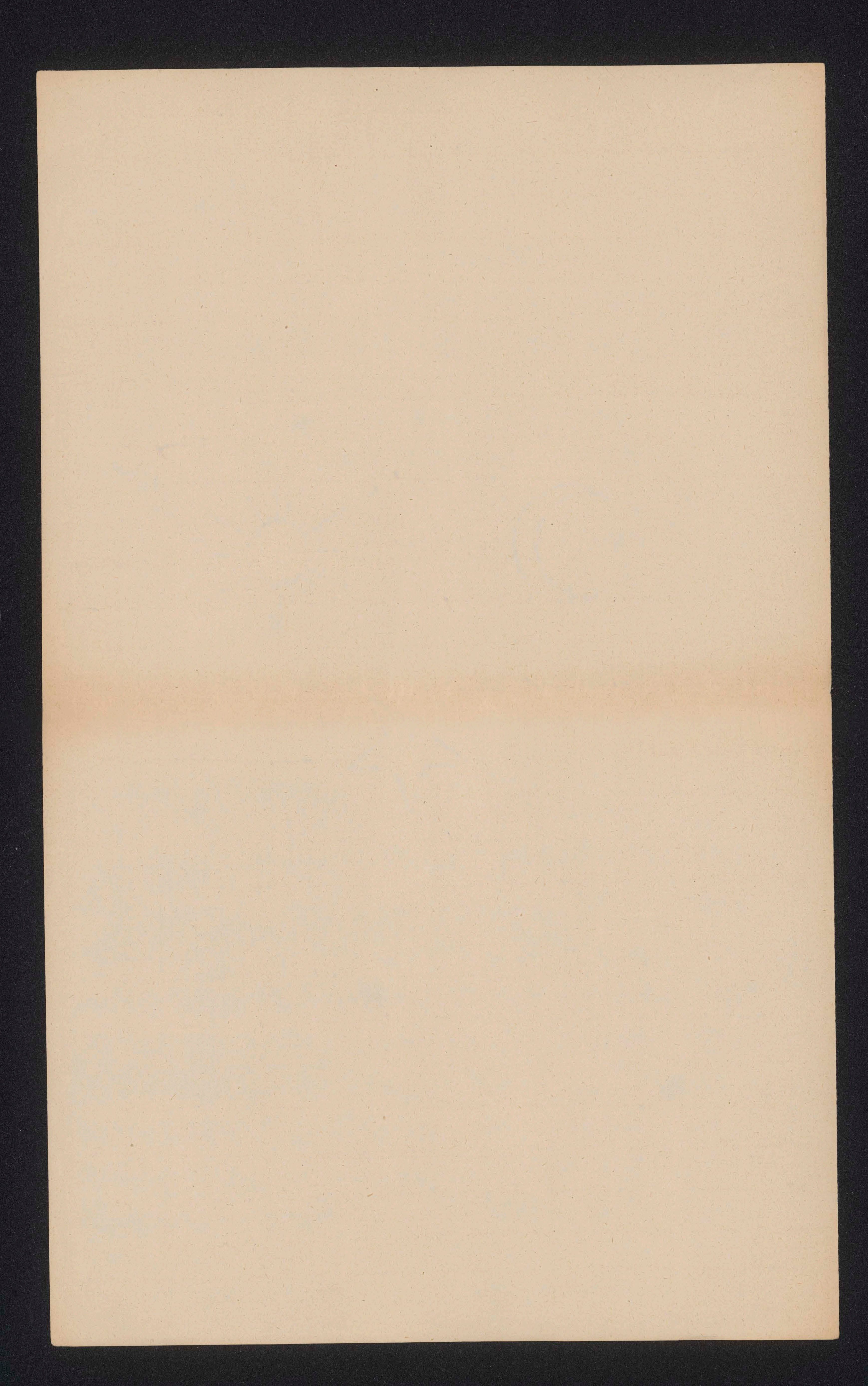
Dagegen glaube ich wohl, dass die Formulierung desselben als „Unmöglichkeit eines perpetuum mobile" zweiter Art" noch immer zu Recht besteht. Mit einigen Worten möchte ich das noch näher erklären.

Wenn wir sehen, dass die Teilchenzahl vom Normalwerte ν auf den Wert n ansteigt, so entspricht das der Leistung einer Kompressionsarbeit im Betrage von

$$A = \frac{\nu H\theta}{N}\log\left(\frac{n}{\nu}\right)$$

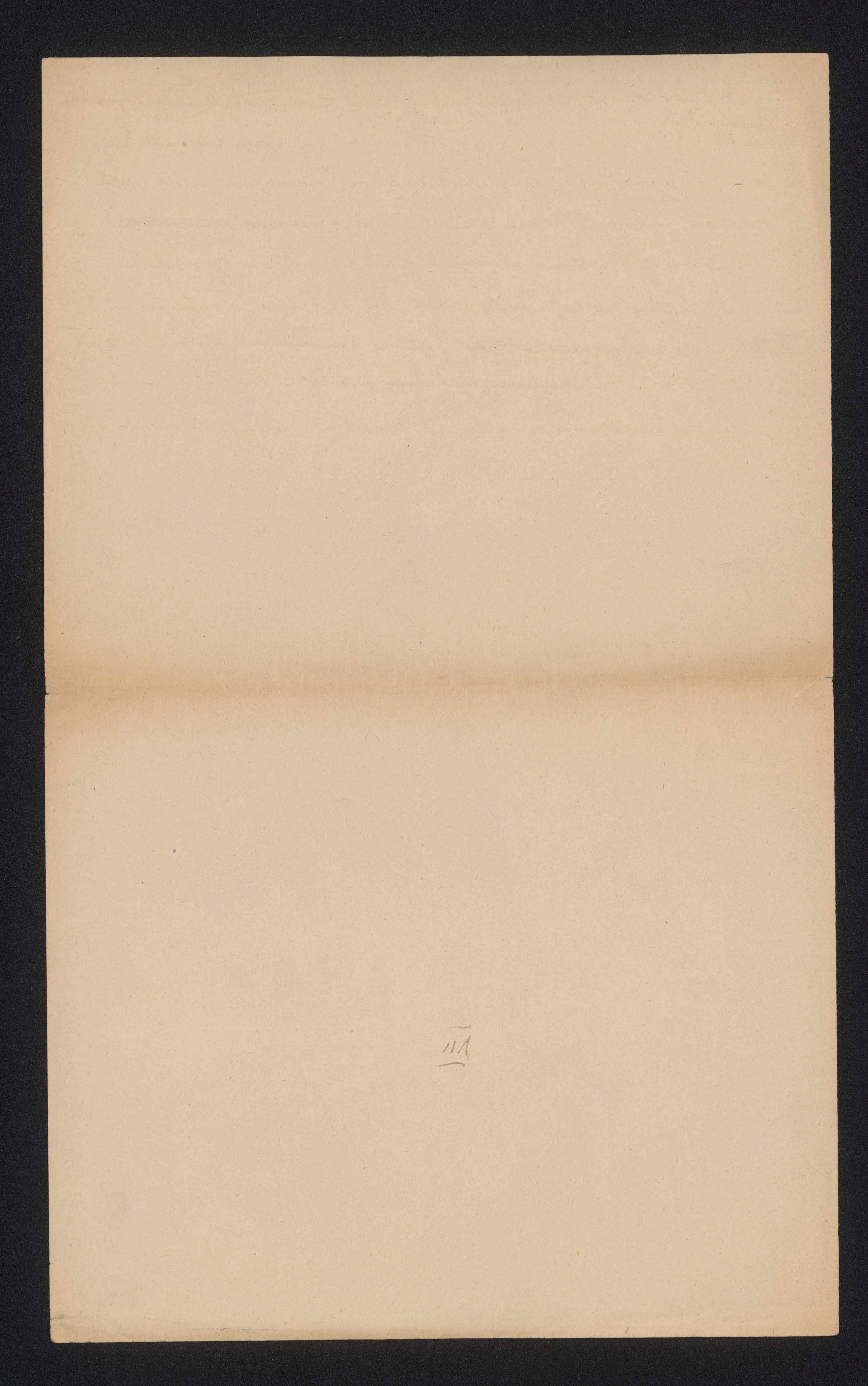
Wenn wir also in der Svedberg'schen Zahlenreihe die Zahl 7 erscheinen sehen, so kann man sagen, dass entgegen dem II Hauptsatz „von selbst" auf Kosten des umgebenden Wärmeinhaltes eine Arbeit von 10^{-13} Erg geleistet worden ist.

Trotzdem aber, dass hin und wieder solche Arbeitsquantitäten, im Widerspruch zu Carnot und Clausius auftreten, ist die Konstruktion eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile zweiter Art unmöglich, und zwar darum weil es nicht von unserem Willen, sondern vom Zufall abhängt, ob die molekularen Schwankungen in dem einen oder im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Ausführlicher habe ich diese letzteren Gedanken bereits bei einer anderen Gelegenheit dargelegt.



Die Emulsions Statistik hat uns also zu einem weiteren Ausblick auf (einen der grössten) ~~allgemeinsten physikalische~~ Probleme (der neueren Physik) verholfen und hat uns in geradezu handgreiflicher und mathematisch exacter Weise die Richtigkeit eines Gedankenganges demonstriert, der (übrigens) natürlich nicht neu ist, sondern im Wesentlichen bereits von Boltzmann stammt. ~~[illegible]~~

Ich glaube es ist Pflicht, auch bei dieser Gelegenheit des grossen Meisters zu gedenken, dessen wahre Bedeutung erst heute richtig gewürdigt wird; hat er doch mit solch genialem Scharfblick die ~~[illegible]~~ Rolle des Wahrscheinlichkeitsbegriffes in der Physik erfasst und, (darauf gestützt,) die molekularkinetischen Anschauungen verteidigt, zu einer Zeit da nur ein geringer Bruchteil des heutigen experimentellen und theoretischen Beweismaterials vorhanden war.



Vortrag am 15 Dez. 1914:

Prof. M. v. Smoluchowski (Krakau) spricht „Über statistische Untersuchungen von Emulsionen und deren Beziehungen zur Molekularkinetik und Thermodynamik"

Verfasser setzt die Grundlagen einer neuen in den letzten Jahren aufgekommenen Untersuchungsmethode, der „Emulsionsstatistik" auseinander; Hauptsächlich kommen hiebei zweierlei Verfahren in Betracht: 1). Man bestimmt (mittels subjectiver oder auch objektiver photographischer Aufnahme) die Anzahl von Emulsionsteilchen, welche sich in einem gewissen, optisch abgegrenzten Volumteil einer Lösung in gewissen Momenten (in gleichen Zeitintervallen) aufhalten. 2). Man bestimmt die vertikale Verteilung der Teilchen im Zustand des „Sedimentationsgleichgewichts" der Lösung.

Die theoretische Verwertung der Resultate des ersten (hauptsächlich von Svedberg angewendeten) Verfahrens stützt sich auf gewisse, vom Verf. im J. 1904 und 1907 mathematisch abgeleitete Formeln, welche die Wahrscheinlichkeit bestimmen, mit welcher das Auftreten einer zufälligen Abweichung der Teilchenzahl vom normalen Mittelwerte zu erwarten ist. Dieselbe hängt mit der „osmotischen Compressibilität" zusammen, so dass aus solchen Beobachtungen das Gesetz des (von der Emulsion ausgeübten) osmotischen Druckes abgeleitet werden kann.

Ebenso kann hiezu das zweite (am meisten von Perrin angewendete) Verfahren dienen, indem sich im Falle vollständig homogener Emulsionen jede Abweichung vom Boyle-Van't Hoff'schen Gesetze durch eine entsprechende Abweichung der Vertikalverteilung von dem aus der Aerostatik bekannten Exponentialgesetze kundgeben muss. (Sie lassen sich übrigens auch gleichzeitig anwenden, wie dies unlängst Costantin getan hat.)

Beide Methoden beweisen übereinstimmend die strenge Gültigkeit des Van't Hoff-Boyle'schen Gesetzes für verdünnte Emulsionen und das Auftreten von gewissen Abweichungen, im Sinne verminderter Compressibilität für starke Konzentrationen. Letztere [illegible] erweist die Existenz von Attraktionskräften zwischen den Emulsionsteilchen, welche wahrscheinlich mit den Stabilitäts- und Fällungserscheinungen zusammenhängen dürften.

Im weiteren Verlaufe wendet sich der Vortragende zur Erwägung der Frage, wie rasch die Veränderungen der (nach der ersten Methode gewonnenen) Teilchen-Zahlen erfolgen. Dieses Problem, in welchem die Zeit als neuer Faktor auftritt, wird gelöst durch ziemlich komplizierte, vom Verf. unlängst abgeleitete Formeln, welche den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Brown'schen Molekularbewegung klarstellen. Die statistische Untersuchung einer von Svedberg ausführlich angegebenen, 518 Messungen umfassenden Beobachtungsreihe ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit jenen Formeln.

Zum Schlusse berührt der Vortragende die allgemeinere Frage nach den Widersprüchen zwischen der Molekularkinetik und Thermodynamik, welche sich am klarsten in Loschmidt's Umkehrsatz und in Poincaré's Wiederkehrsatz ausdrücken. Beobachtungen nach Art der Svedberg'schen Zahlreihe zeigen, dass die Diffusion der im Mikroskop beobachteten Emulsionsteilchen tatsächlich ein prinzipiell umkehrbarer Vorgang ist, in Übereinstimmung mit Loschmidt's Behauptung, dass es nur reversible Molekularvorgänge gibt. Andererseits erklärt eine vom Verf. angestellte Berechnung leicht, warum man die Diffusion gewöhnlich für irreversibel hält: weil bei grösseren Teilchenzahlen die Wiederkehr eines vom stationären Mittelwert erheblich abweichenden Zustandes erst in so ungeheuerlich langen Zeiträumen erfolgt, dass man in der Praxis niemals in die Lage kommt, ein solches, als selbsttätige Entropieverminderung zu bezeichnendes Ereignis wahrzunehmen. Somit sind jene Widersprüche nur scheinbar.

